

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ^a :		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/40208
C23C 22/53			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 30. Oktober 1997 (30.10.97)
(21) Internationales Aktenzeichen:		PC1/DB97/00800	
(22) Internationales Anmeldedatum:		18. April 1997 (18.04.97)	
(30) Prioritätsdaten:		196 15 664.5	19. April 1996 (19.04.96) DE
(71) Ansönder (für alle Bestimmungsländer außer US): SURTEC PRODUKTE UND SYSTEME FÜR DIE OBERFLÄCHENBEHANDLUNG GMBH (DE/DE); Untergasse 47, D-65468 Trier (DE).			
(72) Erfinder; und			
(73) Erfinder/Ansönder (nur für US): PREUKSCHAT, Patricia (DE/DE); (DE), JANSEN, Reif (DE/DE); (DE), HULSER, Peter (DE/DE); Untergasse 47, D-65468 Trier (DE).			
(74) Anwalt: KAISER, Jürgen; Kuhnen, Wacker & Partner, Alois-Steinecker-Strasse 22, D-85354 Freising (DE).			
(54) Titel: CHROMATE-FREE CONVERSION LAYER AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME			
(54) Bezeichnung: CHROM(VI)-FREIE KONVERSIONSSCHICHT SOWIE VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG			
(57) Abstract			
<p>A chromate-free, chrome and substantially coherent conversion layer based on zinc or zinc alloys offers a protection against corrosion from about 100 to 1000 h, as proven by the salt spray test of DIN 50221 SS or ASTM B 117-73 to first corrosion as described by DIN 50961, chapter 10, even when it does not contain other components such as silicate, cer, aluminium and borate. This conversion layer is clear, transparent, substantially colourless and iridescent, is about 100 nm to 1000 nm thick, hard, adheres well and is stable against wiping.</p>			

(S7) Zusammenfassung

Chrom(VI)-frei, Chrom(III)-haltige und im wesentlichen zusammenhängende Konversionschicht auf Zink oder Zinklegierungen, wobei sie bereits ohne weitere Komponenten wie Silikat, Cer, Aluminium und Borat im Salzsprühtest nach DIN 50021 SS beziehungsweise ASTM B 117-73 bis Erstangriff nach DIN 50961 Kapitel 10 einen Korrosionsschutz von ca. 100 bis 1000 h aufweist; wobei sie klar transparent und im wesentlichen farblos und bunt irisierend ist, wobei sie eine Schichtdicke von ca. 100 nm bis 1000 nm aufweist; und wobei sie hart, haftfest und wischfest ist.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäß dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	E9	Spanien	ES	Lettland	SI	Slowenien
AM	Annenkistan	FI	Finland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Sri Lanka
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Mazedonien	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Botswana	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TT	Türkei
BI	Belarus	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TR	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Ireland	MR	Mauritanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	JL	Jordan	MT	Malta	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Canada	IT	Italien	MX	Mexiko	UZ	Uzbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NK	Niger	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PL	Polen		
CN	China	KZ	Kirgisistan	PT	Portugal		
CO	Kolumbien	KZ	Kyrgyzstan	RO	Rumänien		
CR	Technische Republik	LC	S. Tsch.	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estonien	LR	Liberia	SG	Singapur		

Beschreibung**5 Chrom(VI)freie Konversionsschicht sowie Verfahren zu ihrer Herstellung**

- Die vorliegende Erfindung betrifft Chrom(VI)freie, Chrom(II)-haltige im wesentlichen zusammenhängende Konversionsschichten gemäß Anspruch 1, ein Verfahren zu deren Herstellung gemäß Anspruch 7, ein Konzentrat gemäß Anspruch 10, ein Passivierungsbad gemäß Anspruch 14, ein Verfahren zur Passivierung gemäß Anspruch 20, eine Passivschicht gemäß Anspruch 24 sowie eine Konversionsschicht gemäß Anspruch 28.
- 15 Metallische Werkstoffe insbesondere Eisen und Stahl werden verzinkt oder verkadmet, um sie vor korrosiven Umwelteinflüssen zu schützen. Der Korrosionsschutz des Zinks beruht darauf, daß es noch unedler ist als das Grundmetall und deshalb den korrosiven Angriff zunächst ausschließlich auf sich zieht, es fungiert als Opferschicht. Das 20 Grundmetall des betreffenden verzinkten Bauteils bleibt unversehrt, solange es noch durchgehend mit Zink bedeckt ist, und die mechanische Funktionalität bleibt über längere Zeiträume erhalten als bei unverzinkten Teilen. Dicke Zinkschichten gewähren natürlich einen höheren Korrosionsschutz als dünne Schichten - der korrosive Abtrag von dicken 25 Schichten dauert eben länger.

Der korrosive Angriff auf die Zinkschicht ihrerseits kann durch das Aufbringen einer Chromatierung stark verzögert werden, und somit wird auch die Grundmetallkorrosion noch weiter hinausgezogen als durch eine 30 Verzinkung alleine. Der Korrosionsschutz durch das Schichtsystem Zink/Chromatierung ist erheblich höher als nur durch eine gleichdicke Zinkschicht. Ferner wird durch eine Chromatierung auch die optische Beeinträchtigung eines Bauteils durch Umwelteinflüsse hinausgezogen - auch die Korrosionsprodukte von Zink, der sogenannte Weißrost, wirken 35 sich störend auf das Aussehen einer Bauteile aus.

Die Vorteile einer aufgebrachten Chromatierung sind so groß, daß fast jede galvanisch verzinkte Oberfläche zusätzlich auch chromatiert wird. Der Stand der Technik kennt vier nach ihren Farben benannte Chromatierungen, die jeweils durch Behandeln (Tauchen, Spritzen, 5 Rollen) einer verzinkten Oberfläche mit der entsprechenden wäßrige Chromatierungslösung aufgebracht werden. Ferner sind Gelb- und Grünchromatierungen für Aluminium bekannt, die auf analoge Weise hergestellt werden. Es handelt sich jedenfalls um unterschiedlich dicke Schichten aus im wesentlichen amorphem Zink/Chromoxid (bzw. 10 Aluminium/Chromoxid) mit unistöchiometrischer Zusammensetzung, einem gewissen Wassergehalt und eingebauten Fremdionen. Bekannt und nach DIN 50960 Teil 1 in Verfahrensgruppen eingeteilt sind:

1) Farblos- und Blauchromatierungen, Gruppen A und B

15 Die Blauchromatierungsschicht ist bis zu 80 nm dick, schwach blau in der Eigenfarbe und weist je nach Schichtdicke eine durch Lichtbrechung erzeugte goldene, rötliche, bläuliche, grünliche oder gelbe Irisierfarbe auf. Sehr dünne Chromatschichten fast ohne Eigenfarbe werden als 20 Farbloschromatierungen (Gruppe A) eingestuft. Die Chromatierungslösung kann in beiden Fällen sowohl aus sechswertigen als auch aus dreiwertigen Chromaten sowie Gemischen aus beiden, ferner aus Leitsalzen und Mineralsäuren bestehen. Es gibt fluoridhaltige und fluoridfreie Varianten. Die Anwendung der Chromatierungslösungen 25 erfolgt bei Raumtemperatur. Der Korrosionsschutz von unverletzten Blauchromatierungen beläuft sich auf 10-40 h im Salzsprühschrank nach DIN 50021 SS bis zum ersten Auftreten von Korrosionsprodukten. Die Mindestforderung für die Verfahrensgruppen A und B nach DIN 50961 Kapitel 10 Tabelle 3 beträgt 8 h für Trommelware und 16 h für 30 Gestellware.

2) Gelbchromatierungen, Gruppe C

35 Die Gelbchromatierungsschicht ist etwa 0,25-1 µm dick, goldgelb gefärbt und häufig stark rotgrün irisierend. Die Chromatierungslösung besteht im wesentlichen aus in Wasser gelösten sechswertigen

Chromaten, Leitsalzen und Mineralsäuren. Die gelbe Farbe röhrt von dem signifikanten Anteil (80-220 mg/m²) sechswertigen Chroms her, das neben dem bei der Schichtbildungsreaktion durch Reduktion erzeugten dreiwertigen Chrom, eingebaut wird. Die Anwendung der Chromatierungslösungen erfolgt bei Raumtemperatur. Der Korrosionsschutz von unverletzten Gelbchromatierungen beläßt sich auf 100-200 h im Salzsprühschrank nach DIN 50021 SS bis zum ersten Auftreten von Korrosionsprodukten. Die Mindestforderung für die Verfahrensgruppe C nach DIN 50961 Kapitel 10 Tabelle 3 beträgt 72 h für Trommelware und 96 h für Gestellware.

3) Olivchromatierungen, Gruppe D

Die typische Olivchromatierungsschicht ist bis zu 1,5 µm dick, deckend olivgrün bis olivbraun. Die Chromatierungslösung besteht im wesentlichen aus in Wasser gelösten sechswertigen Chromaten, Leitsalzen und Mineralsäuren, insbesondere Phosphaten bzw. Phosphorsäure und kann auch Formiate enthalten. In die Schicht werden erhebliche Mengen von Chrom(VI) (300-400 mg/m²) eingelagert. Die Anwendung der Chromatierungslösungen erfolgt bei Raumtemperatur. Der Korrosionsschutz von unverletzten Olivchromatierungen beläßt sich auf 200-400 h im Salzsprühschrank nach DIN 50021 SS bis zum ersten Auftreten von Korrosionsprodukten. Die Mindestforderung für die Verfahrensgruppe D nach DIN 50961 Kapitel 10 Tabelle 3 beträgt 72 h für Trommelware und 120 h für Gestellware.

4) Schwarzchromatierungen, Gruppe F

Die Schwarzchromatierungsschicht ist im Grunde eine Gelb- oder Olivchromatierung, in die kolloidales Silber als Pigment eingelagert ist. Die Chromatierungslösungen haben in etwa die gleiche Zusammensetzung wie Gelb- oder Olivchromatierungen und enthalten zusätzlich Silberionen. Auf Zinklegierungsschichten wie Zn/Fe, Zn/Ni oder Zn/Co lagert sich bei geeigneter Zusammensetzung der Chromatierungslösung Eisen-, Nickel- oder Cobaltoxid als Schwarzpigment in die Chromatschicht ein, so daß in diesen Fällen Silber

nicht erforderlich ist. In die Chromatschichten werden erhebliche Mengen Chrom(VI) eingebaut, und zwar je nach dem, ob eine Gelb- oder eine Olivchromatierung die Basis darstellt zwischen 80 und 400 mg/m². Die Anwendung der Chromatierungslösungen erfolgt bei Raumtemperatur.

- 5) Der Korrosionsschutz von unverletzten Schwarzchromatierungen auf Zink beläuft sich auf 50-150 h im Salzsprühschrank nach DIN 50021 SS bis zum ersten Auftreten von Korrosionsprodukten. Die Mindestforderung für die Verfahrensgruppe E nach DIN 50961 Kapitel 10 Tabelle 3 beträgt 24 h für Trommelware und 48 h für Gestellware.
- 10) Schwarzchromatierungen auf Zinklegierungen liegen erheblich oberhalb der genannten Werte.

5) Grünchromatierungen für Aluminium, Gruppe E

- 15) Die Grünchromatierung auf Aluminium (bekannt auch als Alugrün) ist mattgrün und nicht irisierend. Die Chromatierungslösung besteht im wesentlichen aus in Wasser gelösten sechswertigen Chromaten, Leitsalzen und Mineralsäuren sowie insbesondere aus Phosphaten und Silicofluoriden. Die sich bildende Chromat-/Phosphatschicht ist, wie Iod/Stärketests zeigen, entgegen der landläufigen Meinung nicht immer 100%ig Chrom(VI)frei. Die Herstellung von Alugrün in Chromatierungslösungen auf der Basis von ausschließlich Chrom(111) ist unbekannt.
- 25) Nach dem Stand der Technik lassen sich dicke Chromatschichten mit hohem Korrosionsschutz > 100 h im Salzsprühschrank nach DIN 50021 SS bzw. ASTM B 117-73 bis zum Auftreten von ersten Korrosionsprodukten nach DIN 50961 (Juni 1987) Kapitel 10, insbesondere Kapitel 10.2.1.2, ohne Versiegelung und weitere besondere Nachbehandlung (DIN 50961, Kapitel 9) nur durch Behandlung mit gelösten ausgesprochen giftigen Chrom(VI)-Verbindungen herstellen. Dementsprechend enthalten die Chromatschichten mit den genannten Anforderungen an den Korrosionsschutz noch diese ausgesprochen giftigen und karzinogenen Chrom(VI)-Verbindungen, die zudem nicht vollständig in der Schicht immobilisiert sind. Die Chromatierung mit Chrom(VI)-Verbindungen ist

hinsichtlich Arbeitsschutz problematisch. Der Gebrauch von verzinkten und mit Chrom(VI)-Verbindungen hergestellten Chromatierungen wie z.B. die weitverbreiteten Gelbchromatierungen z.B. auf Schrauben stellt ein Gefährdungspotential der Bevölkerung dar und erhöht das allgemeine Krebsrisiko.

5

Die US 43 84 902, insbesondere mit den Beispielen 1, 2, 4 und 5 beschreibt Konversionsschichten, die den Anforderungen im Salzsprühtest genügen. Es handelt sich dabei in allen Fällen um eine Cer-

10

haltige Schicht, die eine durch das Cer(IV)-Ion hervorgehobene gelbliche Färbung aufweist. Die Beispiele enthalten in der Badlösung nur Cer(III) sowie Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel. In der Beschreibung ist diskutiert, daß Wasserstoffperoxid im Sauren zwar kein Oxidationsmittel für Ce(III) darstellt, das jedoch an der Oberfläche während der

15

Abscheidung der pH-Wert so weit ansteigt, daß eine ausreichende Menge Ce(IV) entstehen kann. Die gelbliche Farbe, die mit der vorliegenden Badzusammensetzung erreicht worden ist, deutet in der Tat darauf hin, daß eine Oxidation stattgefunden hat. Aber nur eine Oxidation von Ce(III) zu Ce(IV). Vierwertiges Cer ist ein noch stärkeres

20

Oxidationsmittel als sechswertiges Chrom, weshalb Ce(IV) aus Cr(III) das zu vermeidende Cr(VI) erzeugen wird. Cr(VI) hat eine sehr starke gelbe Farbe und ist als Korrosionsschutzmittel bekannt. Die in der US 43 84 902 beschriebene Schicht ist somit nicht frei von sechswertigem Chrom.

25

Die erfindungsgemäße Schicht ist jedoch ohne Oxidationsmittel hergestellt und daher frei von sechswertigem Chrom. Das ist insbesondere daran zu erkennen, daß die erfindungsgemäße Schicht nicht gelb ist.

30

Selbst wenn die gelbe Farbe und der erhöhte Korrosionsschutz allein von Ce(IV) erzeugt worden sein sollte, so bietet die erfindungsgemäße Schicht auch ohne diesen teuren und seltenen Zusatz den gewünschten Korrosionsschutz.

35

US 43 59 348 beschreibt ebenfalls Konversionsschichten, die den oben genannten Anforderungen im Salzsprühtest genügen. Auch hier handelt

es sich in allen Fällen um eine Cer-haltige Schicht, die eine durch das Cer(VI)-Ion hervorgehobene gelbliche Färbung aufweist. Dieses Dokument geht daher nicht über die US 43 84 902 hinaus.

- 5 Daher ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine chrom(VI)freie, dicke Konversionsschicht mit hohem Chromanteil auf Zink oder Zinklegierungen zur Verfügung zu stellen.

10 Die Lösung dieser Aufgabe erfolgt bezüglich einer Schicht durch die Merkmale der Ansprüche 1, 24 und 28, verfahrenstechnisch durch die Merkmale der Ansprüche 7 und 20 und hinsichtlich einer Zusammensetzung, die zur Durchführung des erfindungsgenauen Verfahrens durch die Merkmale der Ansprüche 10 und 14.

- 15 Die Anmelderin hat für die Zwecke der vorliegenden Erfindungen den Begriff "Chromitierung" geprägt, um die vorliegende Erfindung von den im Stand der Technik üblichen Chromatierungen abzugrenzen und klar zu machen, daß weder die erhaltene Konversionsschicht, noch die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen
20 (Konzentrate/Passivierungsbäder) mit welcher man die Beschichtungen herstellt, das giftige Chrom (VI) enthalten, der erreichte Korrosionsschutz jedoch denjenigen der Gelbchromatierung übertrifft.

25 EP 00 34 040 A1 beschreibt zwar eine Vielzahl von Schichten, von deren größerer Gruppe (unter den von Barnes/Ward dargelegten Standardbedingungen erzeugt) die Farbe nicht genannt, jedoch als klar bezeichnet wird. Zwei Beispiele, nämlich Nr. 16 und 17, beschreiben eine grünliche Borat-haltige Schicht, die als wolkig-stumpf bis undurchsichtig bezeichnet wird.

- 30 Beispiel 14 beschreibt eine Schicht mit einem Korrosionsschutz von nur 4 Stunden.

35 Die Unteransprüche stellen bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung dar.

Bezüglich der Merkmale von Anspruch 2 ist folgendes festzustellen:

- Einige Elemente konnten bei der Glimmentladungsspektrometrie nicht erfaßt, andere nicht kalibriert werden. Deshalb wurden die Phasen
- 5 Chrom/(Chrom+Zink) miteinander verglichen. Der Chromindex ist der durchschnittliche Chromgehalt in % in der Schicht > 1% Cr, multipliziert mit der Schichtdicke. Der Chrom-Index ist proportional zur Chrommenge auf der Oberfläche (mg/m^2).
- 10 Weitere Vorteile und Merkmale der vorliegenden Erfindung ergeben sich aufgrund der Beschreibung von Ausführungsbeispielen sowie anhand von theoretischen Überlegungen, die einerseits nicht bindend sind und andererseits in Kenntnis der vorliegenden Erfindung von den Erfindern angestellt wurden und anhand der Zeichnung.
- 15 Es zeigt:

Fig. 1: Einen Vergleich der vorliegenden Erfindung mit Blau- und Gelbchromatierung;

- 20 Fig.2: Eine Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme, Vergrößerung 40000-fach, die einen Vergleich der vorliegenden Erfindung ("Chromitierung") mit Blau- und Gelbchromatierung zeigt.
- 25 Fig.3: Ein Farbfoto, welches die Bandbreite der frisfarbe gemäß der vorliegenden Erfindung auf Zinkoberflächen zeigt;

Fig.4: Beschichtungen des Standes der Technik der EP 0 034 040;

- 30 Fig. 5 bis Fig. 36 Tiefenprofilanalysen von erfindungsgemäßen Schichten und Schichten, wie sie sich aus den herkömmlichen Blau- und Gelbchromatierungen ergeben, wobei die Tiefenprofilanalysen durch Glimmentladungsspektrometrie gemessen wurden (Spektrometer: JY5000RF); und

Fig. 37 eine Tabelle mit der Auswertung der Tiefenprofilanalysen aus den Fig. 5 bis 36.

Beispiel 1

5

Es wurde folgendes Experiment durchgeführt:

Kleine Stahlteile wurden elektrolytisch glanzverzinkt (ca. 15 µm) und nach der Verzinkung einzeln getaucht in eine kochende (ca. 100 °C), wäßrige Lösung enthaltend:

10

100 g/l CrCl₃ · 6 H₂O (dreiwertiges Chromsalz)

100 g/l NaNO₃

15,75 g/l NaF

15

26,5 g/l Citronensäure · 1 aq

die zuvor mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 2,5 eingestellt wurde. Die Tauchzeit betrug 30 s. Die Teile wurden daraufhin mit Wasser

gespült und im Luftstrom getrocknet. Auf den Teilen hatte sich eine grünliche stark frisierende Schicht, wie sich später herausstellte, aus Zink/Chromoxid gebildet. Überraschenderweise zeigte sich beim

20 Korrosionstest im Salzsprühschrank nach DIN 50021 SS, daß die ausgebildete Chromatschicht einen Korrosionsschutz bis zum Auftreten von ersten Korrosionsprodukten nach DIN 50981 Kapitel 10, insbesondere Kapitel 10.2.1.2 von sensationellen 1000 h aufwies.

25 Die neue grünliche Chromatschicht hatte eine Schichtdicke von ca. 800 nm und wurde auf chrom(VI)freiem Wege erzeugt und war nachweislich chrom(VI)frei.

30

Die Herstellungsmethode nach Beispiel 1 für die neue grünliche chrom(VI)freie Chromatierung ist für konventionelle Anlagen wegen der relativ hohen Temperatur der Prozeßlösung nicht sehr wirtschaftlich. Weitere theoretische Überlegungen zur chrom(VI)freien Chromatierung

und weitere Versuche führten schließlich zu wirtschaftlichen Herstellungsbedingungen.

Theoretische Überlegungen zur chrom(VI)freien Chromatierung

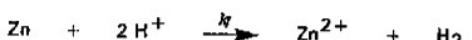
5

Die Chromatierung von Zink geschieht durch die Ausbildung einer sogenannten Konversionsschicht auf der Zinkoberfläche, d. h. die Zinkoberfläche reagiert chemisch mit der Chromatierungslösung und wird in eine Chromatschicht konvertiert. Die Ausbildung von Konversionsschichten ist ein dynamischer Prozeß jenseits vom 10 chemischen Gleichgewicht. Zur Beschreibung der zugrundeliegenden Prozesse muß man sich deshalb der chemischen Kinetik bedienen. Mit dem speziell aufgestellten kinetischen Modell ließen sich Ansatzpunkte zur Optimierung der vorliegenden Erfindung gewinnen.

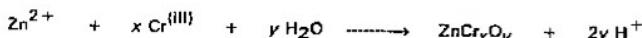
15

Die Konversionsschichtbildung in einer Chromatierungslösung auf der Basis von Chrom(111) läßt sich anhand von zwei Reaktionsgleichungen beschreiben:

20 I Elementares Zink geht durch Säureangriff in Lösung:



II und fällt zusammen mit Chrom(III) als Zinkchromoxid auf der 25 Zinkoberfläche aus:



Das kinetische Modell muß Differentialgleichungen für die 30 Konzentrationsverläufe von Zn^{2+} , H^+ , Cr(III) und für das Dickenwachstum der ZnCrO_x -Schicht umfassen. In den Reaktionsgeschwindigkeitsansätzen wurde durch Einfügung des Terms $\frac{1}{(1 + g \cdot m_{\text{ZnCrO}})^2}$ berücksichtigt, daß Reaktion I durch die aufwachsende Passivschicht zunehmend gebremst wird. P1 ist ein Maß 35 für die Dictheit der Schicht.

$$\frac{dc_{Zn^{2+}}}{dt} = k_1 \times c_H^+ / (1 + p_1 \times m_{ZnCrO})^2 \quad \text{Reaktion I}$$

$$+ k_2 \times c_{Zn^{2+}} \times c_{Cr(III)} + k_3 \times c_H^+ \times \tanh(p_2 \times m_{ZnCrO}) \quad \text{Reaktion II}$$

$$+ k_T \times (c_{O,Zn^{2+}} - c_{Zn^{2+}}) \quad \text{Stofftransport}$$

$$\frac{dc_H^+}{dt} = -2k_1 \times c_H^+ / (1 + p_1 \times m_{ZnCrO})^2 \quad \text{Reaktion I}$$

$$+ 2y k_2 \times c_{Zn^{2+}} \times c_{Cr(III)} - 2y k_3 \times c_H^+ \times \tanh(p_2 \times m_{ZnCrO}) \quad \text{Reaktion II}$$

$$+ k_T \times (c_{O,H^+} - c_H^+) \quad \text{Stofftransport}$$

$$\frac{dc_{Cr(III)}}{dt} = -x k_2 \times c_{Zn^{2+}} \times c_{Cr(III)} + x k_3 \times c_H^+ \times \tanh(p_2 \times m_{ZnCrO}) \quad \text{Reaktion II}$$

$$+ k_T \times (c_{O,Cr(III)} - c_{Cr(III)}) \quad \text{Stofftransport}$$

$$\frac{dm_{ZnCrO}}{dt} = k_2 \times c_{Zn^{2+}} \times c_{Cr(III)} - k_3 \times c_H^+ \times \tanh(p_2 \times m_{ZnCrO}) \quad \text{Reaktion II}$$

- Der Term $\tanh(p_2 \times m_{ZnCrO})$ steht für die zwingende Voraussetzung der Rückreaktion 11, nämlich das Vorhandensein von ZnCrO. Die tanh-Funktion sorgt für einen gleitenden Übergang von 0 auf 1, der sich mit P2 einstellen lässt. Das Differentialgleichungssystem wurde mittels Computer numerisch gelöst. Als Ergebnis wurden der Schichtdickenverlauf und die Konzentrationsverläufe über die Zeit erhalten. Als Anfangswerte zur Zeit $t_0 = 0$ dienten:
- 5 $c_{O,Zn^{2+}} = 0$
 $c_{O,H^+} = 10^{-2} \text{ mol/l}$ (pH 2)
 $c_{O,Cr(III)} = 0.5 \text{ mol/l}$
- 10 $m_{O,ZnCrO} = 0$

In Bild 1 sind die Schichtdickenverläufe für verschiedene Werte der Geschwindigkeitskonstanten k_1 dargestellt. Für einen guten Korrosionsschutz sollte die Passivschicht so dick und gleichzeitig so kompakt wie möglich sein.

15 $c_{O,Zn^{2+}} = 0$
 $c_{O,H^+} = 10^{-2} \text{ mol/l}$ (pH 2)
 $c_{O,Cr(III)} = 0.5 \text{ mol/l}$

20 $m_{O,ZnCrO} = 0$

Fig. 38 (ursprüngliches Bild 1) zeigt eine Computersimulation des kinetischen Modells zur Chromatierung von Zink für verschiedene Geschwindigkeitskonstanten.

- 10 Je schneller die anfängliche Zinkauflösung (Geschwindigkeitskonstante k_1) und je schneller das gelöste Zink mit dem Chrom(III) ausfällt (Geschwindigkeitskonstante k_2), umso dicker wird die Chromatschicht. Das Schichtwachstum wird stark begünstigt, wenn bereits gelöstes Zink im Bad vorliegt, das ergaben Simulationen mit $c_{0,Zn^{2+}} > 0$. Ein niedriger pH-Wert begünstigt die Zinkauflösung, sorgt aber auch für eine verstärkte Rücklösung der Schicht.
- 15

SERICHTIGTES BLATT (REGEL 91)
ISAVEP

Aus dem Modell lassen sich im Grunde zwei Forderungen für die Herstellung einer möglichst dicken Chromatschicht aufstellen. Die Reaktion I und die Hinreaktion II müssen so schnell wie möglich ablaufen, die Rückreaktion II muß langsam bleiben. Hierfür ergeben sich folgende

5 Ansatzpunkte:

Reaktion I

a pH-Optimierung

- 10 b Vermeldung von Inhibitoreinschleppung aus dem Zinkbad
- c Zugabe von Oxidationsmitteln zur Beschleunigung der Zinkauflösung
- 15 d Beschleunigung der Zinkauflösung durch Bildung von galvanischen Elementen

Hinreaktion II

e Die Geschwindigkeitskonstante k_2 sollte so groß wie möglich sein. Chrom(III)-Komplexe haben allgemein eine langsame Kinetik. Durch Einsatz geeigneter Liganden sollte sich die Reaktionsgeschwindigkeit beschleunigen lassen.

- 25 f Bei Verwendung weitere Übergangsmetallationen in der Chromatierungslösung ergeben sich i. a. auch höhere Geschwindigkeitskonstanten als für Cr(III). Ferner können diese Übergangsmetallationen als Katalysatoren beim Ligandenaustausch am Chrom(III) wirken.

30 **Rückreaktion II**

g Einbau von schwer rücklösbar Hydroxiden, z. b. Nickel-, Cobalt- und/oder Kupferhydroxid.

- 35 Es wurden Reihenversuche durchgeführt. Die Ansatzpunkte a und b sind dem Fachmann bekannt. Die Beschleunigung der Zinkauflösung über die

Punkte c und d führte zwar auch zu dicken, allerdings gelblichen Überzügen mit einem Chrom/ZinkVerhältnis von 1:4 bis 1:3, die nur einen geringen Korrosionsschutz aufwiesen. Es zeigte sich, daß gute Korrosionsschutzwerte erst bei Chrom/Zink-Verhältnissen oberhalb von 5 1:2 erreichbar sind.

Ein höheres Chrom/Zink-Verhältnis bei gleichzeitig dickeren Chromatschichten erhält man bei Erhöhung der Geschwindigkeitskonstante k_2 (Ansatzpunkt e) bzw. Beschleunigung der

10 Hinreaktion II. Nachdem der Erfinder der vorliegenden Anmeldung erkannt hatten, daß heiße Chrom(III)-Lösungen zu überraschenden Passivschichten führen, gibt es im Zusammenhang mit den theoretischen Überlegungen der Erfinder folgende Möglichkeiten:

- 15 -Erhöhung der Temperatur der Chromatierungslösung und/oder der Teiloberfläche
-Erhöhung der Chrom(III)-Konzentration in der Prozeßlösung

Beschleunigung der Ligandenaustrauschkinetik am Chrom(III). Hierzu muß 20 man wissen, daß Chrom(III) in wäßrigen Lösungen im wesentlichen in Form von hexagonalen Komplexen vorliegt, die im allgemeinen eine hohe kinetische Stabilität aufweisen und ferner, daß der Ligandenaustrausch der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in Hinreaktion II ist. Durch Auswahl geeigneter Komplexliganden, mit denen das Chrom(III) kinetisch 25 weniger stabile Komplexe bildet, wird demnach k_2 erhöht.

- Zusatz von Elementen in die Chromatierungslösung, die auf den Ligandenaustrausch katalytisch wirken.

- 30 In Reihenversuchen erwiesen sich Chelatliganden (wie Di- und Tricarbonsäuren sowie Hydroxydi- und Hydroxytricarbonsäuren) als solche, die kinetisch weniger stabile Komplexe mit Chrom(III) bildeten. Wohingegen die Fluoridkomplexe kinetisch sehr stabil sind. Bei Verwendung nur solcher Chelatliganden zur Komplexierung des 35 Chrom(III) und Verzicht auf Fluorid in der Passivierungslösung wurden

ausgezeichnete Resultate auch bei einer Behandlungstemperatur von nur 60 °C erzielt, wie die Beispiele 2 und 3 zeigen.

Beispiel 2

5

Elektrolytisch glanzverzinkte (15 µm) Stahlteile wurden in eine wäßrige Chromatierungslösung enthaltend:

10 50 g/l CrCl₃ · 6 H₂O (dreiwertiges Chromsalz)
100 g/l NaNO₃
15 31,2 g/l Malonsäure

getaucht, die zuvor mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 2,0 eingestellt wurde. Die Tauchzeit betrug 60 s. Nach Spülung und 15 Trocknung ergab sich im Salzsprühschrank nach DIN 50021 SS ein Korrosionsschutz von 250 h bis Erstangriff nach DIN 50961.

20 Malonsäure ist ein Ligand, der eine am Chrom(111) eine schnellere Ligandenaustrauschkinetik ermöglicht als das Fluorid aus Beispiel 1. Ein guter Korrosionsschutz, der die Mindestanforderung von DIN 50961 für die Verfahrensgruppe C (Gelbchromatierung) bei weitem übertrifft, lässt sich somit schon bei 60 °C erreichen.

Beispiel 3

25

Elektrolytisch glanzverzinkte (15 µm) Stahlteile wurden in eine wäßrige Chromatierungslösung bestehend aus:

30 50 g/l CrCl₃ · 6 H₂O (dreiwertiges Chromsalz)
3 g/l Co(NO₃)₂
100 g/l NaNO₃
31,2 g/l Malonsäure

getaucht, die zuvor mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 2,0 eingestellt wurde. Die Tauchzeit betrug 60 s. Nach Spülung und Trocknung ergab sich im Salzsprühschrank nach DIN 50021 SS ein Korrosionsschutz von 350 h bis Erstangriff nach DIN 50961.

- 5 Cobalt ist ein Element, daß nach der Modellvorstellung den Liganden austausch katalysieren und ferner durch Einbau von kinetisch stabilen Oxiden in die Chromatschicht die Rückreaktion II reduzieren konnte, so daß die Chromatschicht insgesamt dicker werden sollte.
- 10 10 Auch in diesem Punkt wird die für die vorliegende Erfindung aufgestellte Modellvorstellung durch die Praxis gestützt. Der Korrosionsschutz ließ sich allein durch Zusatz von Cobalt in die Chromatierungslösung nochmals im Vergleich zu Beispiel 3 deutlich steigern.
- 15 15 Neue grünliche Chromatierungsschichten auf Zink wurden analog zu Beispiel 2 bei 40, 60, 80 und 100 °C hergestellt. Die Schichtdicken der jeweiligen Chromatschichten wurden mittels Rutherford-Rückstreu-Experimenten (RBS = Rutherford-Backscattering) ermittelt. In der Tabelle aufgeführt sind zusätzlich die korrespondierenden Korrosionsschutzwerte in Stunden Salzsprühschrank nach DIN 50021 SS bis Erstangriff nach DIN 50961 Kapitel 10.
- 20 20

	J/°C	d/nm	Korr.-Schutz/h
25	40	100	50-80
	60	260	220-270
	80	400	350-450
	100	800	800-1200

- 30 Je nach dem verwendeten Komplexliganden, in Beispiel 2 und 3 Malonat, lassen sich zum Teil noch erheblich höhere Schichtdicken und Korrosionsschutzwerte erzielen. Mit Komplexliganden, bei denen die komplexierende funktionelle Gruppe Stickstoff, Phosphor oder Schwefel enthält (-NR₂, -PR₂ wobei R unabhängig voneinander ein organischer, insbesondere aliphatischer Rest und/oder H ist, und/oder-SR, wobei R ein organischer, insbesondere aliphatischer Rest oder H, ist), ist es
- 35

möglich, die aufgezeigten Schichteigenschaften in Grenzen auch bei Raumtemperatur zu erzeugen.

Beispiel 4

5

Elektrolytisch mit einer Zink/Eisenlegierung (0,4-0,6% Eisen) beschichtete Stahlteile wurden bei 60° C in folgende wäßrige Chromatierungslösung getautcht:

10 50g/l CrCl₃. 6 H₂O
 100g/l NaNO₃
 31,2 g/l Malonsäure

15 Die Lösung wurde zuvor mit NaOH auf einen pH-Wert von 2,0 eingestellt. Die Tauchzeit betrug 60s. Nach Spülung und Trocknung zeigte sich auf dem Zink/Eisen eine transparente, grünliche, leicht graue, stark irisierende Schicht. Im Salzsprühschrank nach den oben genannten DIN- und ASTM-Normen ergab sich ein Korrosionsschutz von 360 h bis Erstangriff nach DIN 50961.

20

Beispiel 5

25 Elektrolytisch mit einer Zink/Nickellegierung (8-13% Nickel) beschichtete Stahlteile wurden bei 60° C in folgende wäßrige Chromatierungslösung getautcht:

30 50g/l CrCl₃. 6 H₂O
 100g/l NaNO₃
 31,2 g/l Malonsäure

30

Die Lösung wurde zuvor mit NaOH auf einen pH-Wert von 2,0 eingestellt. Die Tauchzeit betrug 60s. Nach Spülung und Trocknung zeigte sich auf dem Zink/Nickel eine transparente, grünliche, dunkelgraue, stark irisierende Schicht. Im Salzsprühschrank nach den oben genannten DIN- und ASTM-Normen ergab sich ein Korrosionsschutz von 504 h bis Erstangriff nach DIN 50961.

Weitere vorteilhafte Liganden ergeben sich aus der Aufzählung gemäß Anspruch 9 und 11.

- 5 Die neue grünliche chrom(VI)freie Chromatschicht ist demnach je nach Herstellungstemperatur zwischen 100 und 1000 nm dick, schwach grün in der Eigenfarbe und rotgrün iriserend. Die Chromatierungslösung besteht aus dreiwertigen Chromaten, ferner aus Leitsalzen und Mineralsäuren. Die Anwendung der Chromatierungslösungen erfolgt in
10 der Regel bei Temperaturen oberhalb 40 °C. Der Korrosionsschutz von unverletzten grünlichen chrom(VI)freien Chromatierungen beläuft sich je nach Herstellungstemperatur auf 100-1200 h im Salzsprühschrank nach DIN 60021 SS bis zum ersten Auftreten von Korrosionsprodukten. Damit erfüllt die neue Chromatierung die Mindestforderungen an den
15 Korrosionsschutz für die Verfahrensgruppen C und D nach DIN 50961 (Kapitel 10, Tabelle 3) und zwar ohne Chrom(VI) weder bei der Herstellung noch im Produkt.

- 20 Die vorliegende Erfindung ermöglicht es erstmals, Chrom(VI)-freie Konversionsschichten beziehungsweise Passivschichten, basierend auf Chrom(III) zur Verfügung zu stellen, welche jedoch den Korrosionsschutz der im Stand der Technik üblichen Gelbchromatierungen - also Chrom(VI)-haltige Passivschichten erbringen.
25 Dies ist ein einzigartiges Novum in der gesamten Galvanisierungsbranche.

- 30 Bisher waren auf Chrom(III)-Basis lediglich klare bis blaue Schichten bekannt, in Fachkreisen Blaupassivierung genannt, welche in der Praxis vielfältige Anwendungen finden.

Ferner sind gelblich-transparente Schichten mit Cer-Zusatz bekannt, die in der Praxis jedoch nicht eingesetzt werden aufgrund des sehr teuren Cer-Zusatzes und ihren schlechten Korrosionsschutzeigenschaften.

Darüberhinaus sind pulvrig-grünliche Schichten bekannt für die der Anmelderin - selbst eine der führenden Firmen im Bereich der Oberflächentechnik - keine praktischen Anwendungen bekannt sind.

5 Bereits der farbliche Unterschied der Konversionsschichten der vorliegenden Erfindung wird aufgrund der Figur 1 deutlich, wobei drei Behandlungsverfahren auf verzinkten Schrauben durchgeführt wurden.

10 Das in der Abbildung gemäß Figur 1 linke Schraubenhäufchen wurde einer klassischen Blauchromatierung - wie auf Seite 2 der Beschreibung unter Ziffer 1 dargelegt - unterzogen.

15 Das auf dem Foto gemäß Figur 1 rechte Schraubenhäufchen wurde einer konventionellen Gelbchromatierung gemäß Seite 2, Nummer 2 der vorliegenden Beschreibung unterzogen.

Das mittlere Schraubenhäufchen zeigt das Ergebnis, wenn die Schrauben mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens passiviert werden.

20 Es handelt sich somit um eine grünlich-irisierende transparente Konversions- beziehungsweise Passivschicht.

25 Es handelt sich ferner bei den in Figur 1 wiedergegebenen Farben um die realen Farben, was daraus folgt, daß zum Zwecke der neutralen Farbwiedergabe einerseits eine Farbkarte und andererseits ein Graukeil mitfotografiert wurde.

30 Wie sich aus dem weißen Testfeld "White" sowie dem entsprechenden Feld mit der Dichte ".00" aus dem Graukeil ergibt, sind beide Testfelder rein weiß, wodurch die neutrale Ausfilterung und die damit realistische Farbwiedergabe evident ist.

35 In Figur 2 sind rasterelektronenmikroskopische (REM) Aufnahmen der Konversionsschichten einer Gelbchromatierung und einer Blauchromatierung gemäß dem Stand der Technik im Vergleich zur "Chromitierung" gemäß der vorliegenden Erfindung gezeigt.

Die Schichtproben stammten von dem in Figur 2, untere Bildhälfte gezeigten entsprechend passivierten verzinkten Eisenschrauben.

- 5 Die erfindungsgemäß (durch "Chromitierung") behandelten Proben wiesen eine Chrom(VI)-freie Konversionsschicht mit einer Dicke von ca. 300 nm auf. Bei den Aufnahmen der Figur 2 ist zu berücksichtigen, daß die Schichten unter einem Betrachtungswinkel von ca. 40° fotografiert wurden, wobei sich eine Verkürzung um ca. $\cos(40^\circ) = 0,77$ ergibt.
10 Aufgrund der REM-Aufnahmen der erfindungsgemäßen Chromitierungsschicht ergibt sich somit, daß Konversionsschichtdicken wie bei der Gelbchromatierung erreicht werden, jedoch mit dem Unterschied, daß die erfindungsgemäß Konversionsschicht kein 15 toxisches Chrom(VI) enthält.

Das Farbfoto der Figur 3 zeigt darüberhinaus die Bandbreite der Irisfarbe der erfindungsgemäß Passivschicht in der Praxis.

- 20 Bereits aus den Fotos der Figuren 1 und 3 kann man erkennen, daß die erfindungsgemäß Passivschicht keine Chrom(VI)-Ionen enthält, da ihr die typisch gelbe Farbe (vgl. rechtes Schraubenhäufchen des Farbfotos der Anlage 1), fehlt.
- 25 Gegenstände gemäß dem Foto der Figure 1 und 3 sowie verzinkte Stahlbleche, die mit dem erfindungsgemäß Verfahren passiviert wurden, wurden nach DIN50021SS beziehungsweise ASTM B 117-73 bis zu Auftreten von ersten Korrosionsprodukten nach DIN50961 Kapitel 10 im Salzsprühschrank getestet. Hierbei stellte sich überraschend 30 heraus, daß die Passivschichten der vorliegenden Erfindung und somit die mit dem vorliegenden Verfahren passivierten Gegenstände dem Korrosionsschutz von Chrom(VI)-Passivierungen, also Gelbchromatierungen, erfüllten, obwohl sie kein Chrom(VI) enthalten.
- 35 Hierbei ist es erwähnenswert, daß die typische Gelbchromatierung des Standes der Technik ca. 100 Stunden Salzwasserexposition gemäß der

oben angeführten DIN- beziehungsweise ASTM-Norm standhält, während mit den Passivschichten der vorliegenden Erfindung sogar der zehnfache Korrosionsschutz erreicht wurde.

- 5 Die Schichten der vorliegenden Erfindung sowie die Verfahren zur Herstellung dieser Schicht beziehungsweise des Verfahrens zur Passivierung von Metallocerflächen erfüllt somit den lange in der Technik bestehenden Bedarf an Konversionsschichten, welche ohne toxische und cancerogene Chrom(VI)-Verbindungen auskommen, und dennoch den
- 10 Korrosionsschutz der Gelbchromatierungen aufweisen und in der Regel sogar übertreffen.

- EP 00 34 040 A1 beschreibt zwar eine Vielzahl von Schichten, von deren größerer Gruppe (unter den von Barnes/Ward dargelegten
- 15 Standardbedingungen erzeugt) die Farbe nicht genannt, jedoch als klar bezeichnet wird. Zwei Beispiele, nämlich Nr. 16 und 17, beschreiben eine grünliche Borat-haltige Schicht, die als wolkig-stumpf bis undurchsichtig bezeichnet wird.
 - 20 Beispiel 14 beschreibt eine Schicht mit einem Korrosionsschutz von nur 4 Stunden.

- In Beispiel 15 der EP 00 34 040 wird eine Aluminium-haltige Schicht beschrieben, die einen Korrosionsschutz von 100 Stunden erreicht. Dies wird, vergleicht man mit den anderen Beispielen, allein durch den Korrosionsschutzzusatz Aluminium, der der vorliegenden Erfindung fehlt, erreicht. Aluminiumfreie Schichten aus gleichen oder ähnlichen Bädern weisen jedoch nur geringen Korrosionsschutz auf. Die erfindungsgemäße Schicht bietet auch ohne diesen Zusatz einen signifikant höheren, nämlich bis zu 1000 h Korrosionsschutz.

- Beispiele 16 und 17 beschreiben Schichten mit einem Korrosionsschutz von 300 bzw. 200 Stunden im Salzsprühtest, also in dem von der Anmelderin beanspruchten Bereich. Aus der Beschreibung Seite 19, Zeile 35 7 geht hervor, daß für einen guten Korrosionsschutz Schichten von größer 1000 nm erforderlich seien. Daher ist es auch verständlich, daß

diese Schichten, die im übrigen stets aus Borsäure-haltigen Lösungen erzeugt worden sind, als wolkig und eher undurchsichtig beschrieben werden (Seite 14, Zeile 10). Der gesteigerte Korrosionsschutz ist nach Seite 15, Zeilen 1-5 auf den Einbau Borat-haltiger Spezies 5 zurückzuführen.

Dagegen bietet die erfindungsgemäße Schicht auch ohne diesen Zusatz einen hohen (und auch noch höheren) Korrosionsschutz.

10 Es gibt jedoch noch einen weiteren patentrechtlichen sowie für die praktische Anwendung bedeutenden Unterschied: die in Bsp. 16 und 17 der EP 00 34 040 beschriebenen Schichten sind nämlich, weich und abwischbar und erfordern demnach eine Art Härtungsprozeß als Nachbehandlung (Seite 17, Zeilen 12-21).

15 Die vorliegenden erfindungsgemäßen Schichten sind auch ohne Härtungsprozeß hart und wischfest. Abwischbare, nicht auf dem Substrat haftende, Korrosionsschutzschichten sind in der Praxis unbrauchbar.

20 In Figur 4 ist als Vergleichsbeispiel ein Foto gezeigt. Dieses Foto stellt das Ergebnis von Vergleichsversuchen dar, die die Anmelderin im Vergleich zur EP 00 34 040 durchgeführt hat. Insbesondere hat die Anmelderin die in diesem Stand der Technik angegebenen Beispiele 16
25 und 17 nachgearbeitet. Hierbei wurden verzinkte Stahlbleche in die in den Beispielen 16 und 17 der EP 00 34 040 beschriebenen Lösungen eingetaucht und die entsprechenden Behandlungszeiten eingehalten. Figur 4 zeigt die gemäß dem Stand der Technik erhaltenen Schichten auf den Substratoberflächen, und zwar von oben nach unten jeweils das
30 erste und das zweite Blech, das nacheinander durch Eintauchen behandelt worden ist.

Das Foto der Figur 4 zeigt von links nach rechts in der oberen Bildhälfte ein Läppchen mit dem die Schicht, erzeugt gemäß Beispiel 16 - Stand 35 der Technik - abgewischt wurde, ein gemäß Beispiel 16 behandeltes verzinktes Stahlblech, daneben ein gemäß Beispiel 17 - Stand der

- Technik - behandeltes verzinktes Stahlblech und ganz rechts ebenfalls ein Läppchen mit dem die Schicht aus Beispiel 17 abgewischt wurde. In der zweiten Zeile ist links - neben dem Hinweis auf Beispiel 16 und rechts daneben (neben dem Hinweis auf Beispiel 17) jeweils ein - gemäß
- 5 Stand der Technik - beschichtetes verzinktes Stahlblech gezeigt.

Sichtbar ist eine milchige, weiß-grünliche pulverige Beschichtung, die bereits ohne besonderen Druck mit einem weichen Lappen abwischbar (siehe Figur 4, obere Bildhälfte) ist. Das Beschichtungsverfahren des
10 Standes der Technik selbst legt nahe, daß es sich bei dieser Schicht nicht um eine dem Substratblech fest anhaftende kompakte oxidische Zink/Chrom-Konversionsschicht, sondern um einen im wesentlichen aus Chrom-Hydroxid bestehenden, locker aufliegenden Überzug handelt. Der pH-Wert muß für diese Beschichtung so hoch sein, daß die
15 Ausfällungsgrenze für Chrom-Hydroxide bereits überschritten ist (Seite 28, Zeile 12 der EP 0034 040). Die Ausfällung von Chromhydroxid ist kinetisch gehemmt und wird durch das Eintauchen einer mehr oder weniger rauen Oberfläche gefördert. Daß der Schichtbildungsmechanismus ein anderer sein muß als bei den anderen
20 Beispielen, kann man auch daran erkennen, daß mit (Bsp. 16 Stand der Technik) oder ohne (Bsp. 17) Komplexbildner mehr oder weniger das gleiche Ergebnis erzielt wurde. Beim praktischen Nachvollziehen der Beispiele 16 und 17 des Standes der Technik wurde auch festgestellt,
25 daß die Schicht umso dicker, weicher und pulveriger wurde, je mehr Bleche in der Lösung beschichtet wurden. Es fiel auch im Bad immer mehr Chromhydroxid aus, was die Lebensdauer einer solchen Beschichtungslösung auf wenige Stunden begrenzt. Die erfindungsgemäße Schicht hingegen wird nur aus geeigneten "schnellen" Komplexen erzeugt und dies in einem deutlich sauren pH-Bereich. Die
30 Lösung ist über Monate, vermutlich sogar Jahre hinweg stabil.

Die den Figuren 5 bis 36 zugrundeliegenden Messungen wurden mit einem Glimmentladungsspektrometer durchgeführt.

- 35 Das Element F und die Anionen konnten mit dieser Methode nicht analysiert werden. O,H,Cl und K konnten nicht quantifiziert werden.

In folgender Tabelle ist ersichtlich, für welche Konzentrationsbereiche die Kalibration Gültigkeit aufweist;

5

Element	Konzentration min. in	Konzentration max. in
C	0.0067	3.48
S	0.0055	0.168
Cr	0.0001	99.99
Ni	0.0001	99.99
Co	0.0001	7.00
Zn	0.0001	99.99
Na	0.0001	0.0068
N	0.0001	6.90
B	0.0001	0.040
Fe	0.0005	99.91

Die Probenzuordnung bei den Figuren 5 bis 36 ergibt sich aufgrund
10 folgender Tabelle:

Probe Nr	Beschichtung	Bedingungen	Meßpunkt
1	Chromitierung auf Zn (gem. Erfind.)	600°C, 1min, pH 2	A
			B
2		600°C, 2min, pH 2	A
			B
3		600°C, 1min, pH 2,5	A
4		600°C, 1,5min, pH 2,5	A
5		600°C, 2min, pH 2,5	A
6		1000°C, 1min, pH 2	A
			B
			C
			D
7	Chromitierung auf Zn/Fe	600°C, 1min, pH 2	A

			B
8	Blauchromatierung auf Zn	20°C, 30s, pH 1,8	A
9	Gelbchromatierung auf Zn	20°C, 45s, pH 1,8	A
			B

Fig. 37 zeigt eine Tabelle mit der Auswertung der Tiefenprofilmessungen, aus der hervorgeht, daß sämtliche erfindungsgemäßen (Chromitierungs) Schichten eine Dicke von über 100 nm haben.

Ansprüche

- 5 1. Chrom(VI)-freie , Chrom (III)-haltige und im wesentlichen zusammenhängende Konversions-schicht auf Zink oder Zinklegierungen,
- 10 dadurch gekennzeichnet, daß
- 10 sie bereits ohne weitere Komponenten wie Silikat, Cer, Aluminium und Borat im Salzsprüh-test nach DIN 50021 SS bzw. ASTM B 117-73 bis Erstangriff nach DIN 50961 Kapitel 10 einen Korrosionsschutz von ca. 15 100 bis 1000 h aufweist;
- 15 sie klar, transparent und im wesentlichen farblos und bunt irisierend ist;
- 20 sie eine Schichtdicke von ca. 100 nm bis 1000 nm aufweist; und
- 20 sie hart, haftfest und wischfest ist.
- 25 2. Konversionsschicht nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie über die Konversionsschicht-dicke bis zu einem Chromgehalt von ca. 1%, bezogen auf Zink und Chrom in der Konversionsschicht, einen durchschnittlichen Chromgehalt über ca. 5% aufweist;
- 30 eine chromreiche Zone > ca. 20% Chrom, bezogen auf Zink und Chrom in der Konversionsschicht, von mehr als ca. 15 nm aufweist; und
- 35 einen Chrom-Index > ca. 10 aufweist.

3. Konversionsschicht nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie zur weiteren Steigerung des Korrosionsschutzes noch zusätzliche Komponenten enthalten kann, welche ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus: Silikat, Cer, Aluminium und Borat;
- zusätzlichen Metallverbindungen, insbesondere 1- bis 6-wertigen Metallverbindungen, beispielsweise Verbindungen aus Na, Ag, Al, Ca, Ni, Fe, Ga, In, Lanthaniden, Zr; Sc, Ti, V, Cr, Mn, Cu, Zn, Y, Nb, Mo, Hf, Ta, W; und
- Anionen, insbesondere Halogenidionen, insbesondere Chloridionen; schwefelhaltige Ionen, insbesondere Sulfationen, Nitrationen; phosphorhaltige Ionen, insbesondere Phosphationen, Diphosphationen, lineare und/oder cyclische Oligophosphationen, lineare und/oder cyclische Polyphosphationen, Hydrogenphosphationen; Carbonsäureanionen; und siliziumhaltige Anionen, insbesondere Silikatanionen; und
- Polymeren, insbesondere organischen Polymeren, Korrosionsinhibitoren; Kieselsäuren, insbesondere kolloidalen oder dispergierten Kieselsäuren; Tensiden; Diolen, Triolen, Polyolen; organischen Säuren, insbesondere Monocarbonsäuren; Aminen; Kunststoffdispersionen; Farbstoffen, Pigmente, insbesondere Ruß, Pigmentbildner, insbesondere metallische Pigmentbildner; Aminosäuren, insbesondere Glycin; Siccativen, insbesondere Cobalt-siccativen; Dispergierhilfsstoffen; sowie
- Mischungen aus diesen.

4. Konversionsschicht nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie Basis für weitere anorganische und/oder organische Schichten ist.
5. Konversionsschicht nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie zur Änderung ihrer Körperfarbe Farbstoffe oder Farbpigmente enthält.
10. Konversionsschicht nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß ihre Schichtdicke ca. 100 nm ist.
15. Verfahren zum Herstellen von chrom(VI)freien Konversionsschichten wenigstens mit dem Korrosionsschutz von herkömmlichen chrom(VI)-haltigen Gelbchromatierungen, wobei:
man eine Metalloberfläche, insbesondere eine solche von Zink oder Zinklegierungen, insbesondere mit Eisen, mit einer Lösung aus wenigstens einem Chrom(III)-Komplex sowie wenigstens einem Salz behandelt;
20. dadurch gekennzeichnet, daß
man die Konzentration des Chrom(III)-Komplexes im Vergleich zu einer herkömmlichen dreiwertigen Blauchromatierung erhöht; und/oder
25. man einen Chrom(III)-Komplex mit einer Ligandenaustauschkinetik einsetzt, die schneller als die Fluoridaustauschkinetik in Chrom(III)-Fluorokomplexen ist.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet,
daß man bei erhöhter Temperatur, insbesondere 20
bis 100° C, vorzugsweise 20 bis 80° C, bevorzugt 30
bis 60° C, besonders bevorzugt 40 bis 60° C,
behandelt.
- 5
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 oder 8,
dadurch gekennzeichnet, daß die Liganden des
Chrom(III)-Komplexes ausgewählt werden aus der
10 Gruppe bestehend aus:
- 15 Chelatliganden, wie Dicarbonsäuren, Tricarbonsäu-
ren, Hydroxycarbonsäuren, insbesondere Oxal-,
Malon-, Bernstein-, Glutar-, Adipin-, Pimelin-, Kork-,
Azelain-, Sebazinsäure; und
- 20 ferner, Maleinsäure, Phthalsäure, Terephthalsäure,
Weinsäure, Citronensäure, Äpfelsäure, Ascorbinsäu-
re; und
- 25 weiteren Chelatliganden wie Acetylaceton, Harnstoff,
Harnstoffderivate, und
- 30 weiteren Komplexliganden, bei denen die
komplezierende funktionelle Gruppe Stickstoff,
Phosphor oder Schwefel enthält (-NR₂, -PR₂, wobei R
unabhängig voneinander ein organischer, insbeson-
dere aliphatischer Rest und/oder H ist, und/oder -SR,
wobei R ein organischer, insbesondere aliphatischer
Rest oder H ist); Phosphinaten und
Phosphinalderivaten; sowie
- 35 deren geeignete Mischungen, sowohl untereinander
als auch in gemischten Komplexen mit anorganischen
Anionen und H₂O und/oder

das Verfahren mehrfach auf der zu passivierenden Oberfläche durchgeführt wird.

- 5 10. Konzentrat zur Herstellung einer Passivierungslösung für Oberflächen aus Zink oder Zinklegierungen, insbesondere solchen mit Eisen, wobei es als passivierende Komponente im wesentlichen Chrom(III) enthält,
- 10 dadurch gekennzeichnet, daß
- 15 das Chrom(III) in Form wenigstens eines Komplexes mit einer Ligandenaustauschkinetik vorliegt, die schneller als die Fluoridaustauschkinetik in Chrom(III)-Fluorokomplexen ist.
- 20 11. Konzentrat nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Chrom(III)-Komplex ausgewählt wird aus Komplexen mit Chrom (III) und wenigstens einem Liganden aus der Gruppe bestehend aus:
- 25 Chelatliganden, wie Dicarbonsäuren, Tricarbonsäuren, Hydroxycarbonsäuren, insbesondere Oxal-, Malon-, Bernstein-, Glutar-, Adipin-, Pimelin-, Kork-, Azelain-, Sebazinsäure; und
- 30 ferner, Maleinsäure, Phthalsäure, Terephthalsäure, Weinsäure, Citronensäure, Äpfelsäure, Ascorbinsäure; und
- 35 weiteren Chelatliganden wie Acetylaceton, Harnstoff, Harnstoffderivate, und
- weiteren Komplexliganden, bei denen die komplexierende funktionelle Gruppe Stickstoff,

5 Phosphor oder Schwefel enthält (-NR₂, -PR₂, wobei R unabhängig voneinander ein organischer, insbesondere aliphatischer Rest und/oder H ist, und/oder -SR, wobei R ein organischer, insbesondere aliphatischer Rest oder H, ist); Phosphinaten und Phosphinatderivaten; sowie

10 deren geeignete Mischungen, sowohl untereinander als auch in gemischten Komplexen mit anorganischen Anionen und H₂O.

12. Konzentrat nach einem der Ansprüche 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Konzentrat in fester oder flüssiger Form vorliegt.

15 13. Konzentrat nach einem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß es weitere Zusätze enthält, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus: Versiegelungen, Dewatering-Fluids; und

20 zusätzlichen Metallverbindungen, insbesondere 1- bis 6-wertigen Metallverbindungen, beispielsweise Verbindungen aus Na, Ag, Al, Co, Ni, Fe, Ga, In, Lanthaniden, Zr; Sc, Ti, V, Cr, Mn, Cu, Zn, Y, Nb, Mo, Hf, Ta, W; und

25 30 Anionen, insbesondere Halogenidionen, insbesondere Chloridionen; schwefelhaltige Ionen, insbesondere Sulfationen, Nitrationen; phosphorhaltige Ionen, insbesondere Phosphationen, Diphosphationen, lineare und/oder cyclische Oligophosphationen, lineare und/oder cyclische Polyphosphationen, Hydrogenphosphationen; Carbonsäureanionen; und siliziumhaltige Anionen, insbesondere Silikatanionen; und

- 5 Polymeren, insbesondere organische Polymeren, Korrosionsinhibitoren; Kieselsäuren, insbesondere kolloidalen oder dispergierten Kieselsäuren; Tensiden; Diolen, Triolen, Polyolen; organischen Säuren, insbesondere Monocarbonsäuren; Aminen; Kunststoffdispersionen; Farbstoffen, Pigmente, insbesondere Ruß, Pigmentbildner, insbesondere metallische Pigmentbildner; Aminosäuren, insbesondere Glycin; Siccative, insbesondere Cobalt-siccative; Dispergierhilfsstoffen; sowie

10 Mischungen aus diesen,

15 14. Passivierungsbad zum Passivieren von Metalloberflächen, insbesondere solchen von Zink, Cadmium oder Aluminium, oder Legierungen dieser Metalle untereinander und/oder mit anderen Metallen, insbesondere mit Eisen,

20 dadurch gekennzeichnet, daß

25 es als passivierende Komponente im wesentlichen Chrom(III) enthält, wobei Chrom(III) in einer Konzentration von ca. 5 bis 100 g/l vorliegt.

30 15. Passivierungsbad nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß Chrom(III) in einer Konzentration von ca. 5 g/l bis 80 g/l, insbesondere von ca. 5 g/l bis 60 g/l, besonders bevorzugt von ca. 10 g/l bis 30 g/l, vorzugsweise ca. 20 g/l, vorliegt.

35 16. Passivierungsbad nach Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, daß es einen pH-Wert zwischen ca. 1.5 und 3 aufweist.

17. Passivierungsbad nach einem der Ansprüche 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß es ca. 20 g/l Chrom(III) enthält und einen pH-Wert von ca. 2 bis 2,5 aufweist.

5

18. Passivierungsbad nach einem der Ansprüche 14 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß es weitere Zusätze enthält, die insbesondere ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Versiegelungen, Dewatering-Fluids; und

10

zusätzlichen Metallverbindungen, insbesondere 1- bis 6-wertigen Metallverbindungen, beispielsweise Verbindungen aus Na, Ag, Al, Co, Ni, Fe, Ga, In, Lanthaniden, Zr; Sc, Ti, V, Cr, Mn, Cu, Zn, Y, Nb, Mo, Hf, Ta, W; und

15

Anionen, insbesondere Halogenidionen, insbesondere Chloridionen; schwefelhaltige Ionen, insbesondere Sulfationen, Nitrationen; phosphorhaltige Ionen, insbesondere Phosphationen, Diphosphationen, lineare und/oder cyclische Oligophosphationen, lineare und/oder cyclische Polyphosphationen, Hydrogenphosphationen; Carbonsäureanionen; und siliziumhaltige Anionen, insbesondere Silikatanionen; und

20

Polymeren, Korrosionsinhibitoren; Kiesel säuren, insbesondere kolloidalen oder dispergierten Kiesel säuren; Tensiden; Diolen, Triolen, Polyolen; organischen Säuren, insbesondere Monocarbonsäuren; Aminen; Kunststoffdispersionen; Farbstoffen, Pigmente, insbesondere Ruß, Pigmentbildner, insbesondere metallische Pigmentbildner; Aminosäuren, insbesondere Glycin; Siccative, insbesondere Cobaiscicative; Dispergierhilfsstoffen; sowie

25

30

35

Mischungen aus diesen.

- 5 19. Passivierungsbad nach einem der Ansprüche 14 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Badtemperatur von ca. 20 bis 100°C, vorzugsweise 20 bis 80° C, bevorzugt 30 bis 60° C, besonders bevorzugt 40 bis 60° C aufweist.
- 10 20. Verfahren zur Passivierung von Oberflächen aus Zink oder Zinklegierungen, insbesondere solchen mit Eisen,
- 15 **dadurch gekennzeichnet, daß**
 man die zu behandelnden Gegenstände in ein Passivierungsbad gemäß einem der Ansprüche 14 bis 19 eintaucht.
- 20 21. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß die Eintauchdauer zwischen ca. 15 und 200 Sekunden, insbesondere zwischen ca. 15 und 100 Sekunden, vorzugsweise ca. 30 Sekunden beträgt.
- 25 22. Verfahren nach einem der Ansprüche 20 oder 21, dadurch gekennzeichnet, daß es ein warm arbeitendes Chromatierungsverfahren mit Spülwasserrückführung über wenigstens 2 kaskadierte Spülstufen, ist.
- 30 23. Verfahren nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß in einer der Spülstufen eine Blauchromatierung erfolgt.
- 35

24. Passivschicht, erhältlich nach einem Verfahren gemäß wenigstens einem der Ansprüche 20 bis 23.
- 5 25. Passivschicht nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß sie einem Gegenstand einen solchen Korrosionsschutz verleiht, daß er im Salzsprühfest nach DIN 50021 SS, bis Erstangriff nach DIN 50961 Kapitel 10, einen Korrosionsschutz von mindestens 100 Stunden aufweist.
- 10 26. Passivschicht nach Anspruch 24 oder 25, dadurch gekennzeichnet, daß sie für Zink eine grünliche, rot-grün irisierende Farbe aufweist,
- 15 27. Passivschicht nach einem der Ansprüche 24 bis 26, dadurch gekennzeichnet, daß ihre Schichtdicke ca. 100 nm ist.
- 20 28. Konversionsschicht, erhältlich nach einem Verfahren gemäß wenigstens einem der Ansprüche 7 bis 9.

Fig. 1

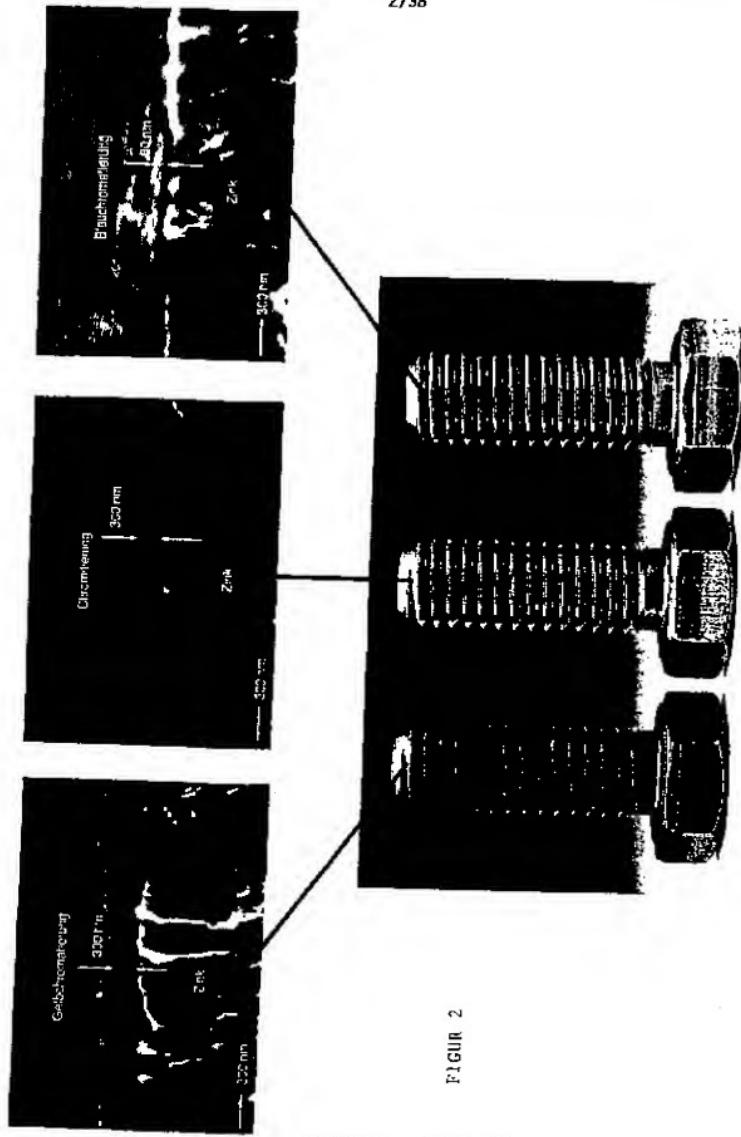
Farbvergleich unterschiedlicher Passivschichten



Substrat:

Verzinkte Schrauben

Blauchromatierung :
Erfundungsgemäß:
Gelbchromatierung:Linke Bildhälfte
Mitte
Rechte Bildhälfte



FIGUR 2

ERSATZBLATT (REGEL 26)

Fig. 3

Bandbreite der Irisfarbe gemäß der vorliegenden Erfindung
(auf verzinkten Schrauben)



Fig. 4

Vergleichsversuch mit EP 0 034 040

Beispiel 16

Beispiel 17



In der oberen Bildhälfte ist jeweils links und rechts außen ein schwarzes Läppchen gezeigt, mit welchem die Abriebe auf den Blechen in der oberen Bildhälfte erzielt wurden. Schichtteile befinden sich - als weißliche Flecken erkennbar - auf beiden Läppchen. Die untere Bildhälfte zeigt die unversehrten Schichten des Standes der Technik.

Substrat: Vorzinktes Stahlblech.

Diagramm 1

FIGUR 5

Muster 1, Messposition A

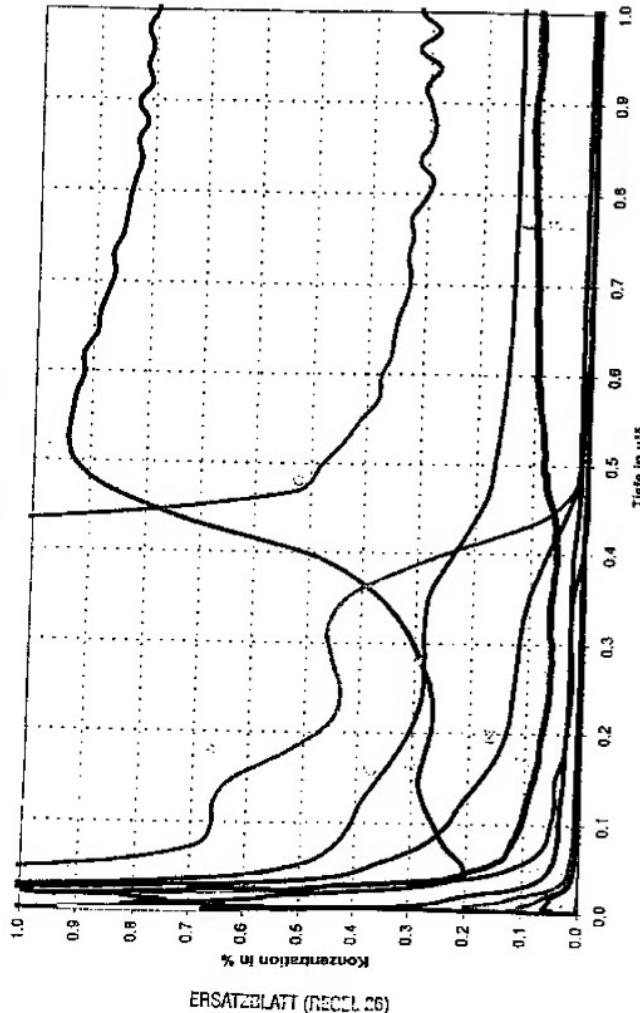
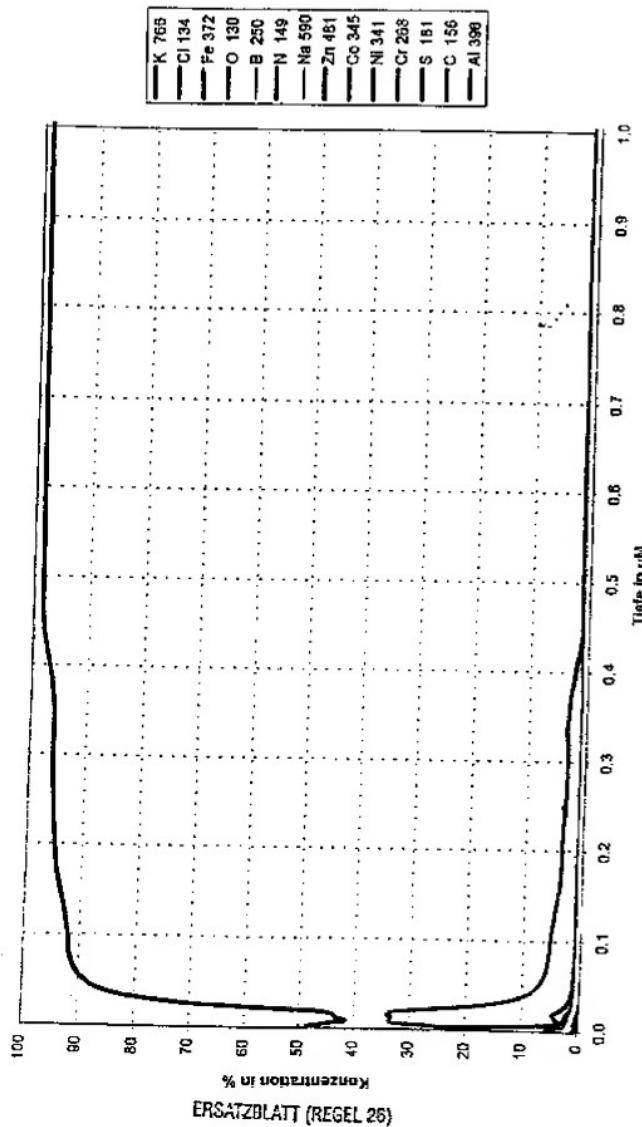


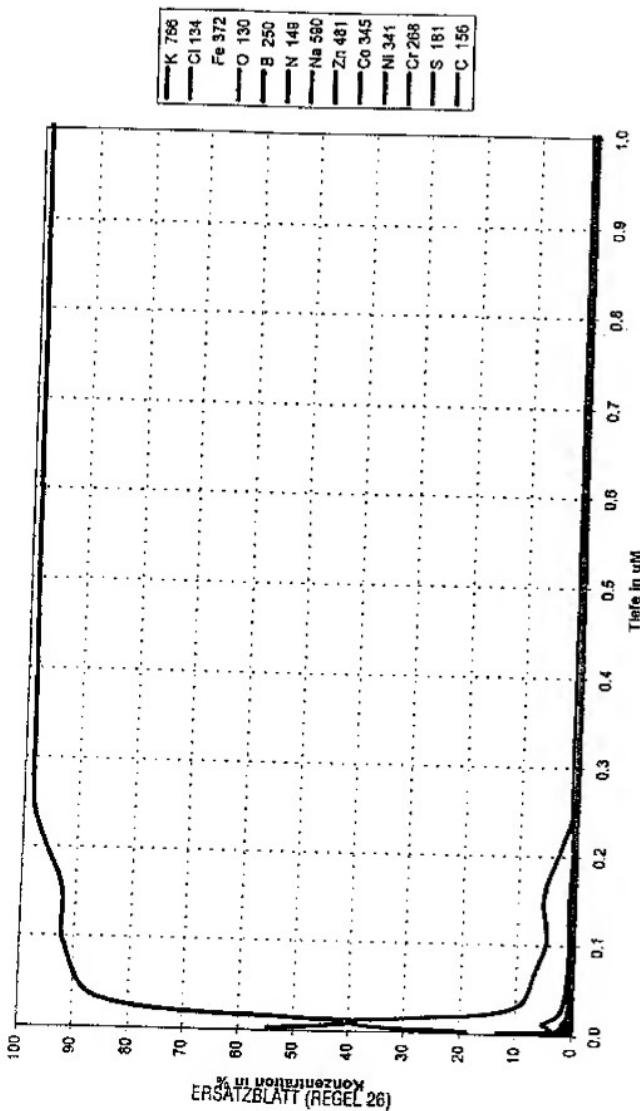
Diagramm 2

Muster 1, Massposition A



FIGUR 6

Probe 1, Messposition B

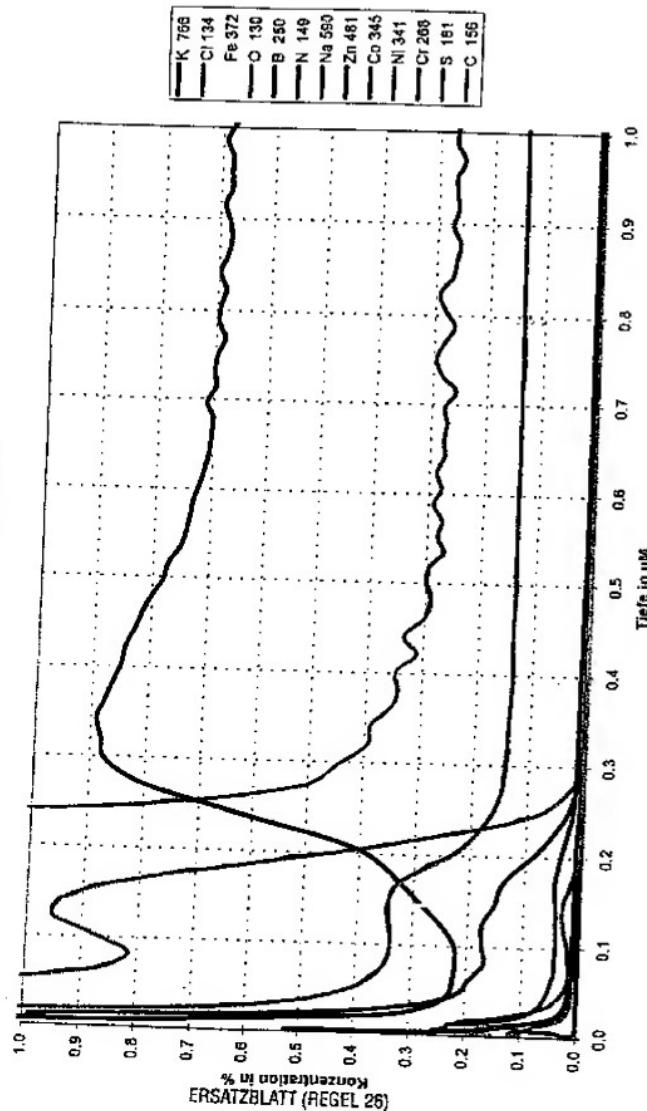


FIGUR 7

Längsschnitt 1

FIGUR 8
Diagramm2

Probe 1, Messposition B



FIGUR 9
Diagramm 1

Probe 2, Messposition A

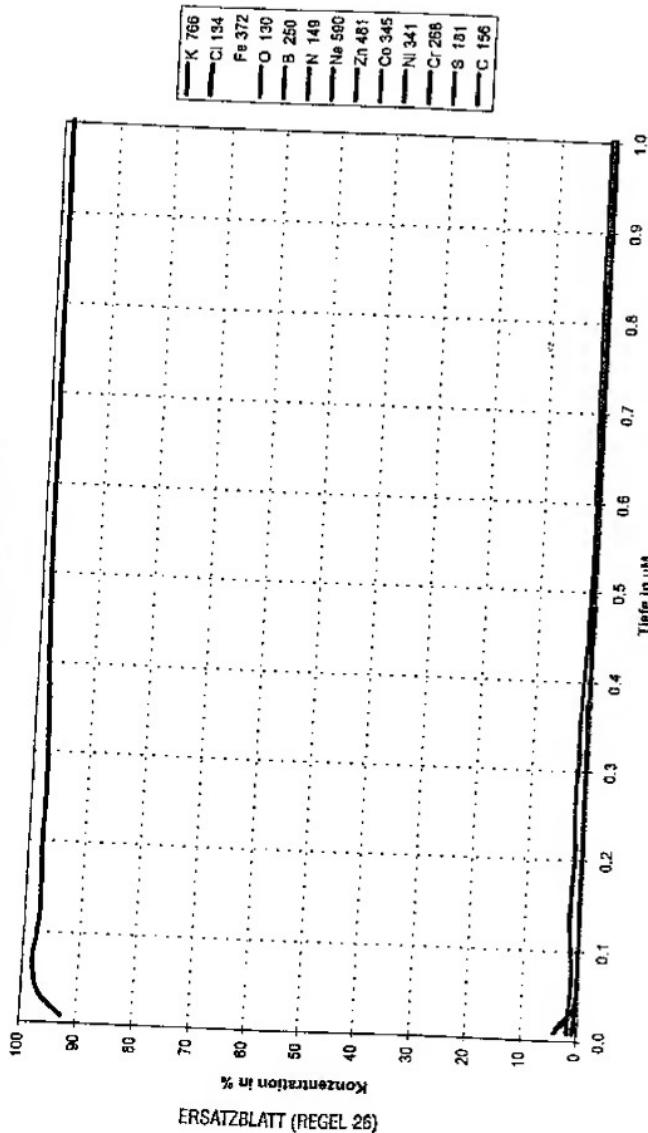
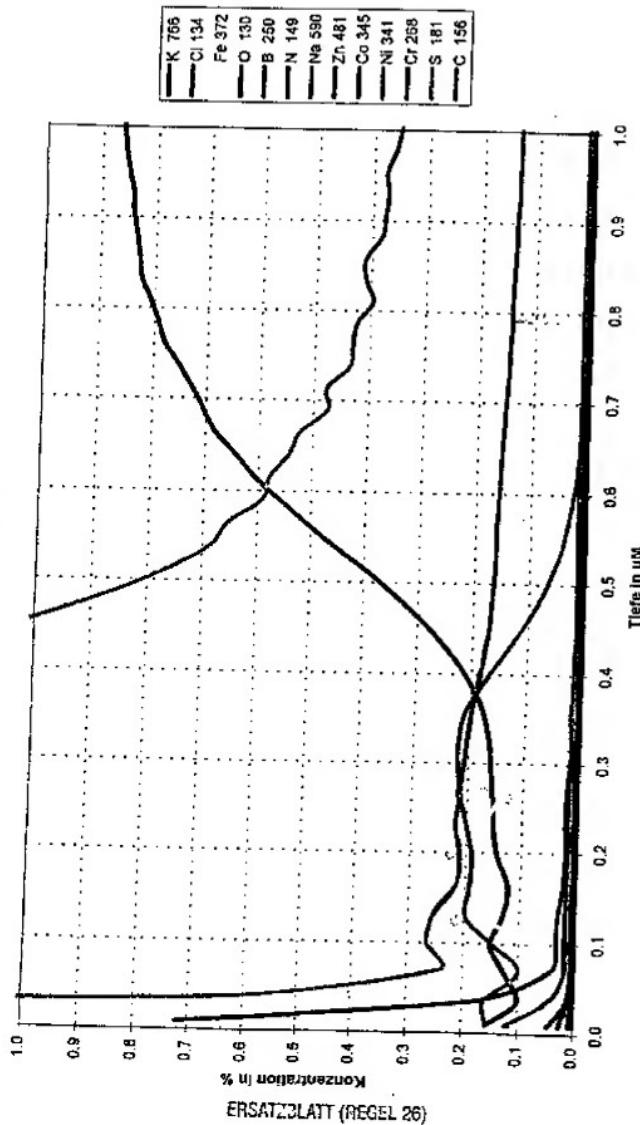


Diagramm 2

FIGUR 10

Probe 2, Messposition A



FIGUR 11
Diagramm[†]

Probe 2, Messposition B

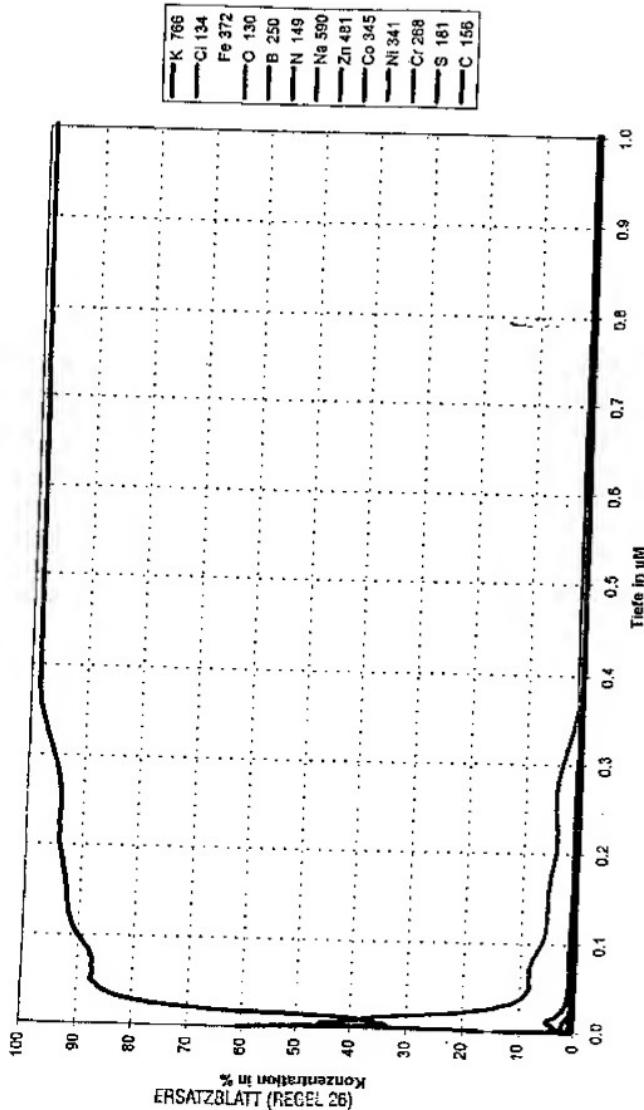


Diagramm 2

FIGUR 12

Probe 2, Messposition B

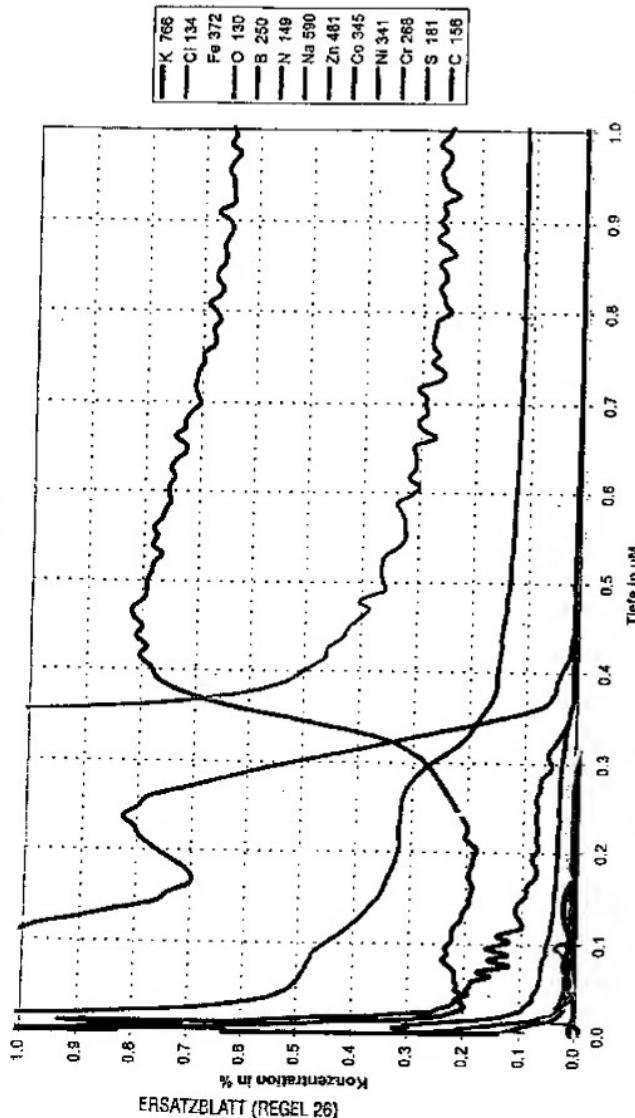
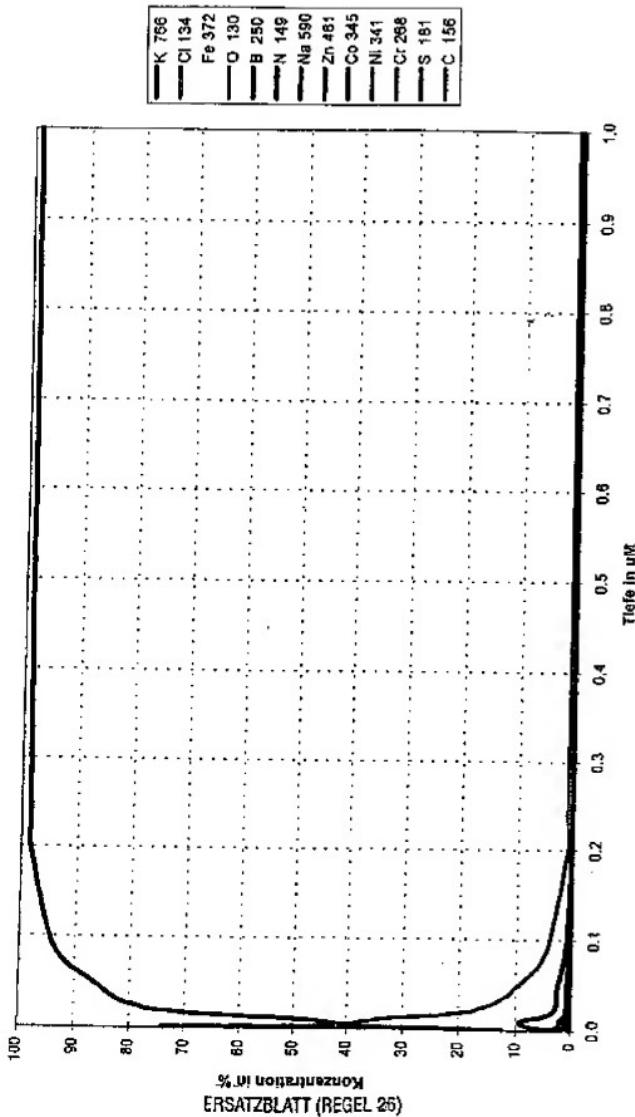


Diagramm 1

Probe 3, Messposition A

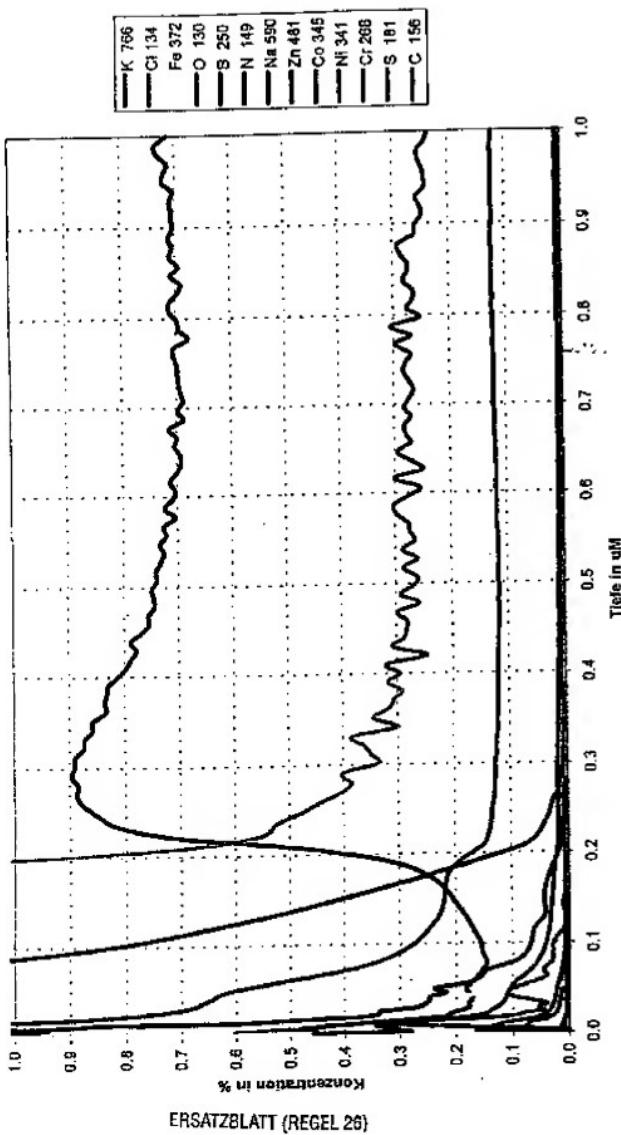


FIGUR 13

FIGUR 14

Diagramm 2

Probe 3, Messposition A



FIGUR 15
Diagramm 1

Probe 4, Messpunkt A

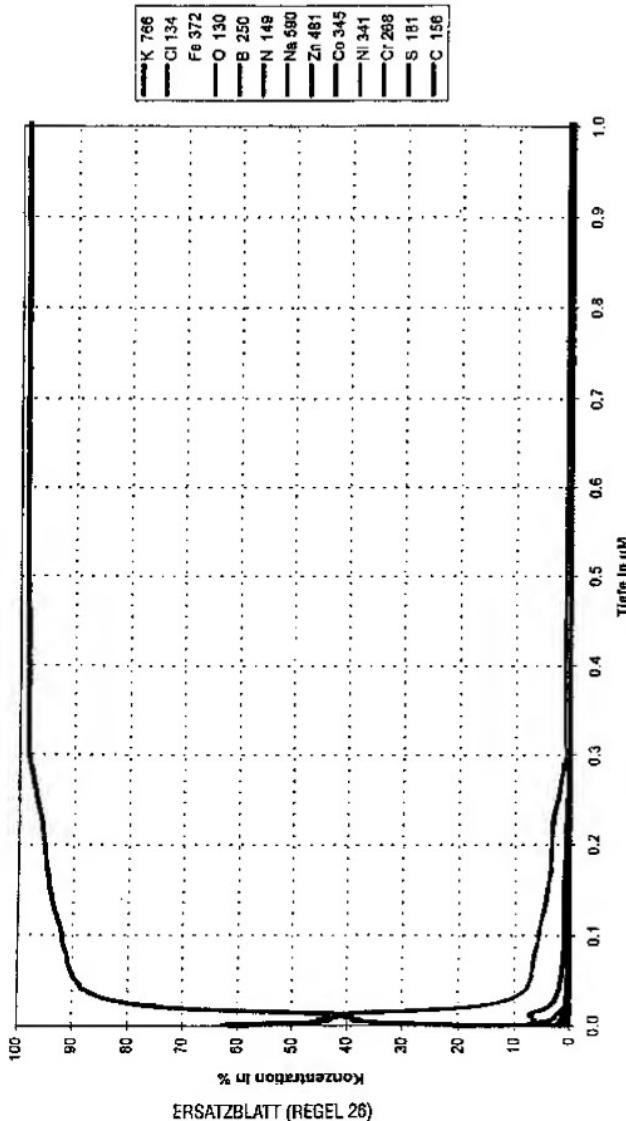


Diagramm 2

FIGUR 16

Probe 4, Messpunkt A

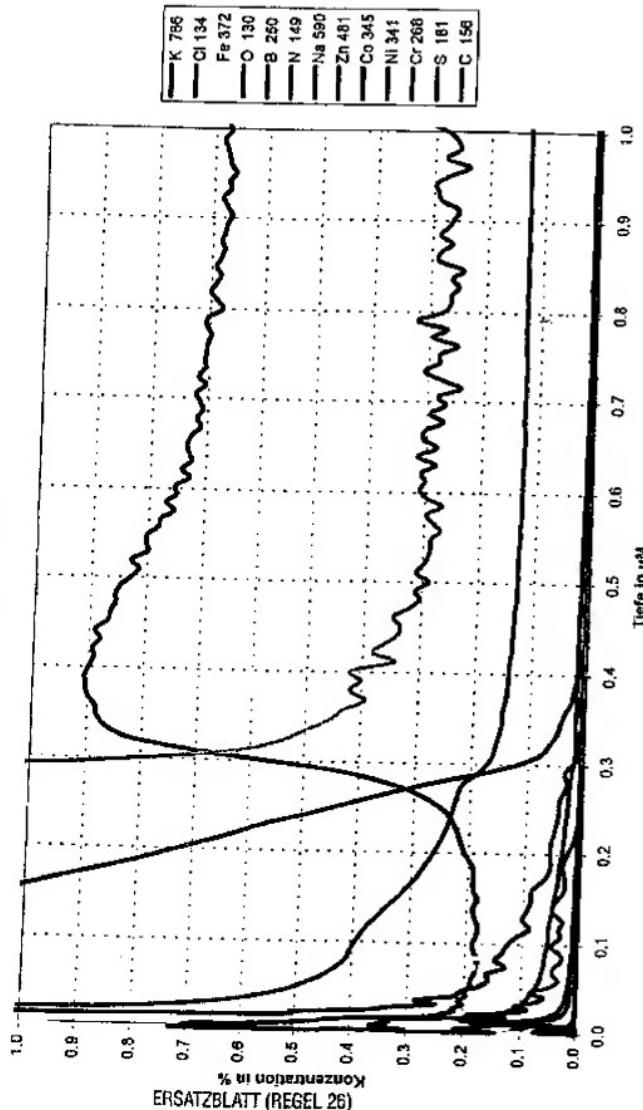


Diagramm 1

Probe 5, Meßposition A

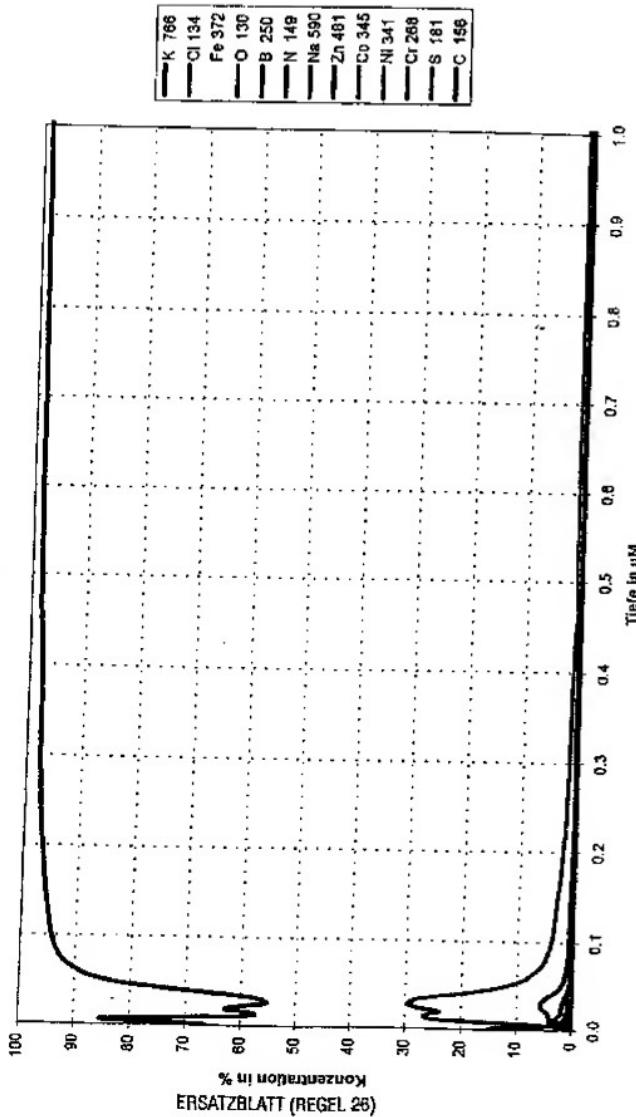
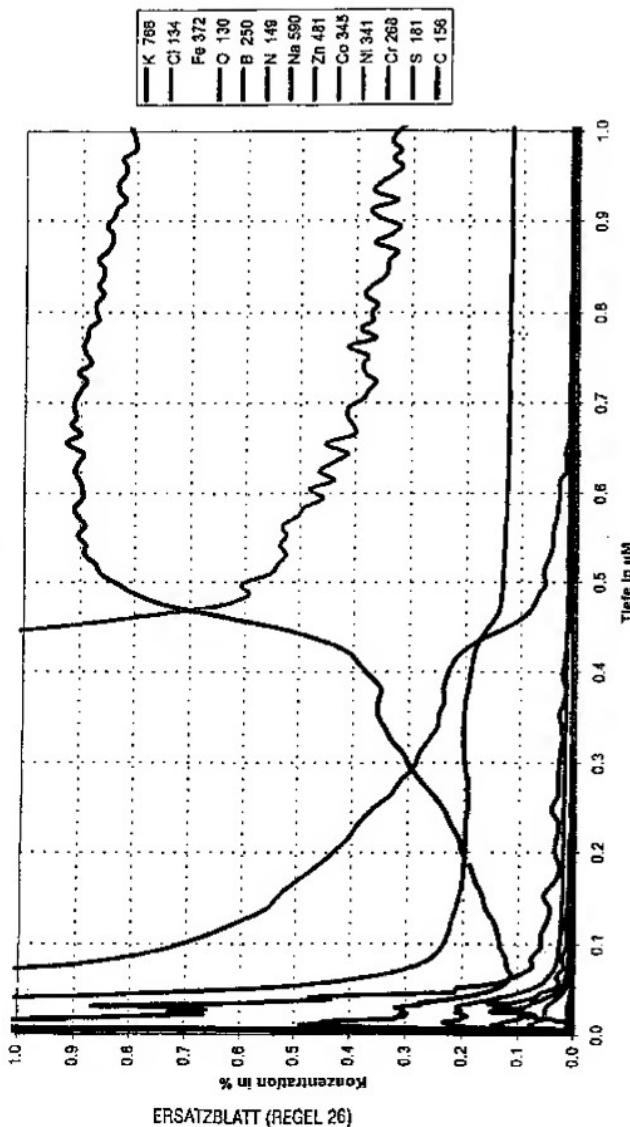


Diagramm 2

FIGUR 18

Probe 5, Messposition A



FIGUR 19

Diagramm 1

Probe 6, Messposition A

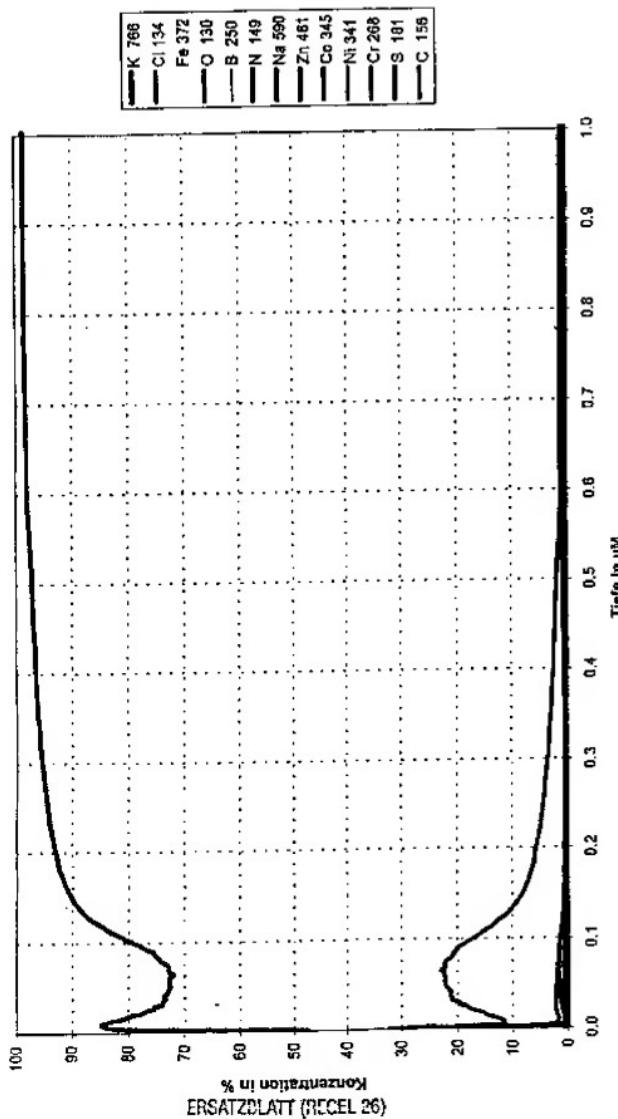
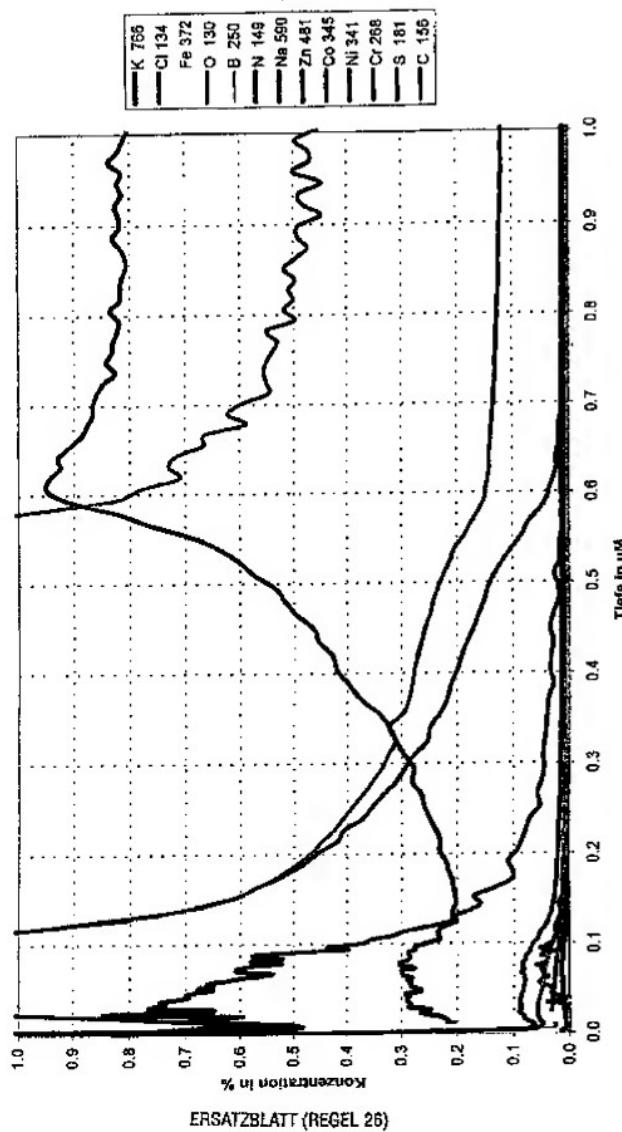
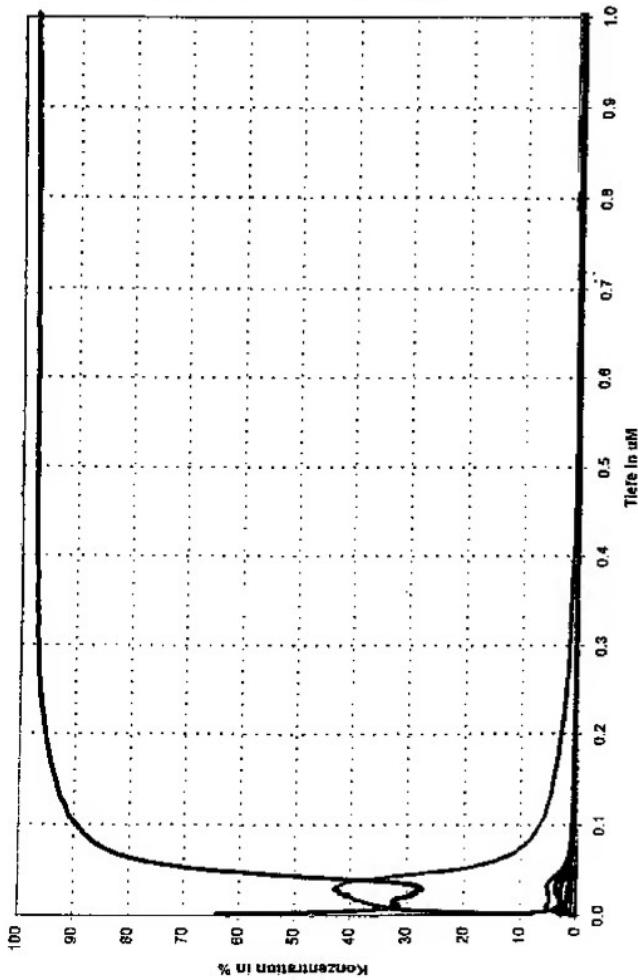


FIGURE 20
Probe 6, Messposition A



K 766
Cl 134
Fe 372
O 130
B 250
N 149
Na 390
Zn 481
Ca 345
Ni 341
Cr 268
S 181
C 156



FIGUR 21

ERSATZBLATT (REGEL 26)

Diagramm 2

FIGUR 22

Probe 6, Massposition B

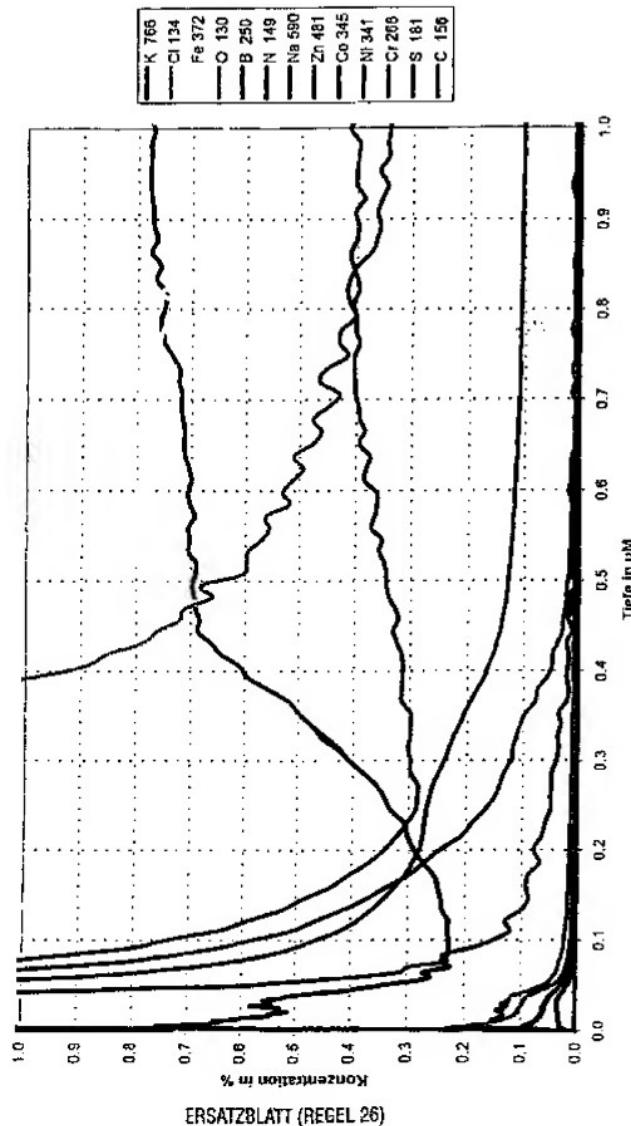
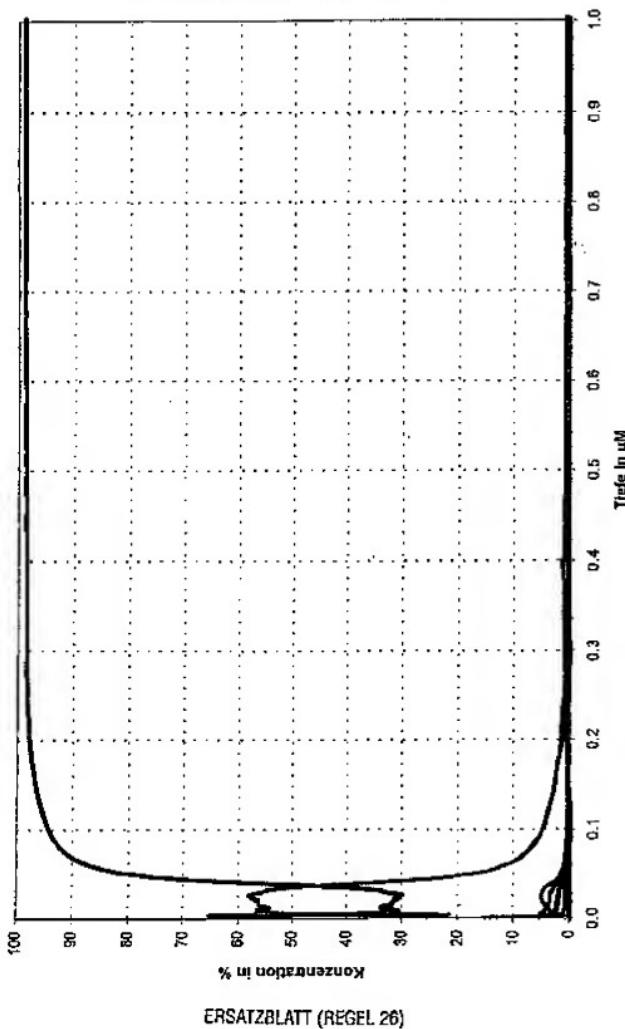


Diagramm1

FIGUR 23

Probe 6, Messposition C



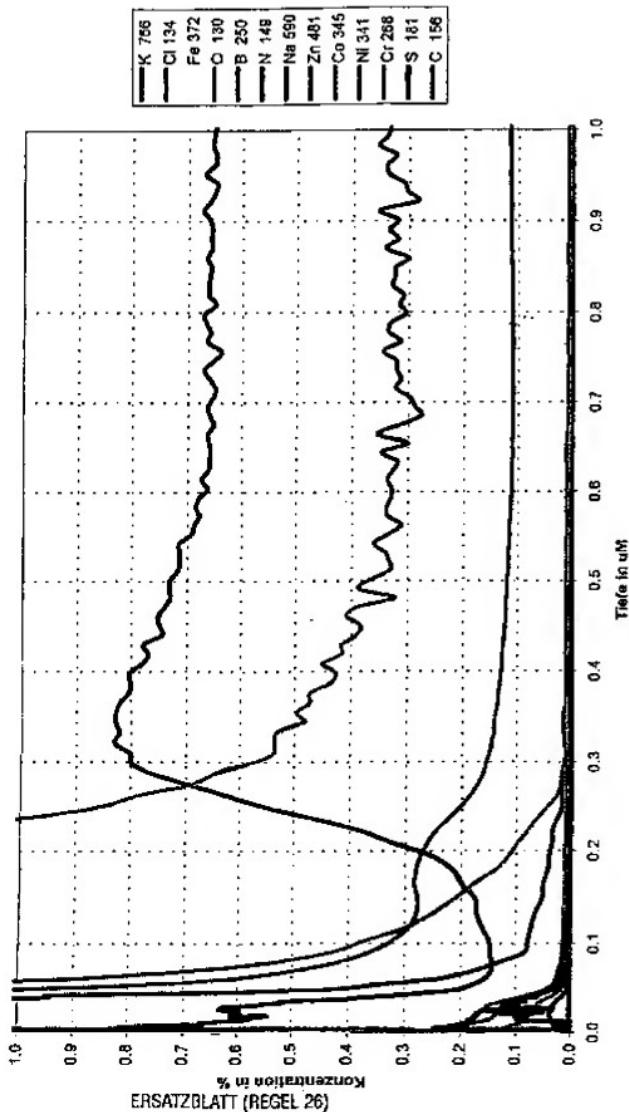
ERSATZBLATT (REGEL 26)

K 786
Cl 134
Fe 372
O 130
B 250
N 149
Na 590
Zn 481
Co 345
Ni 341
Cr 288
S 181
C 156

Diagramm 2

FIGUR 24

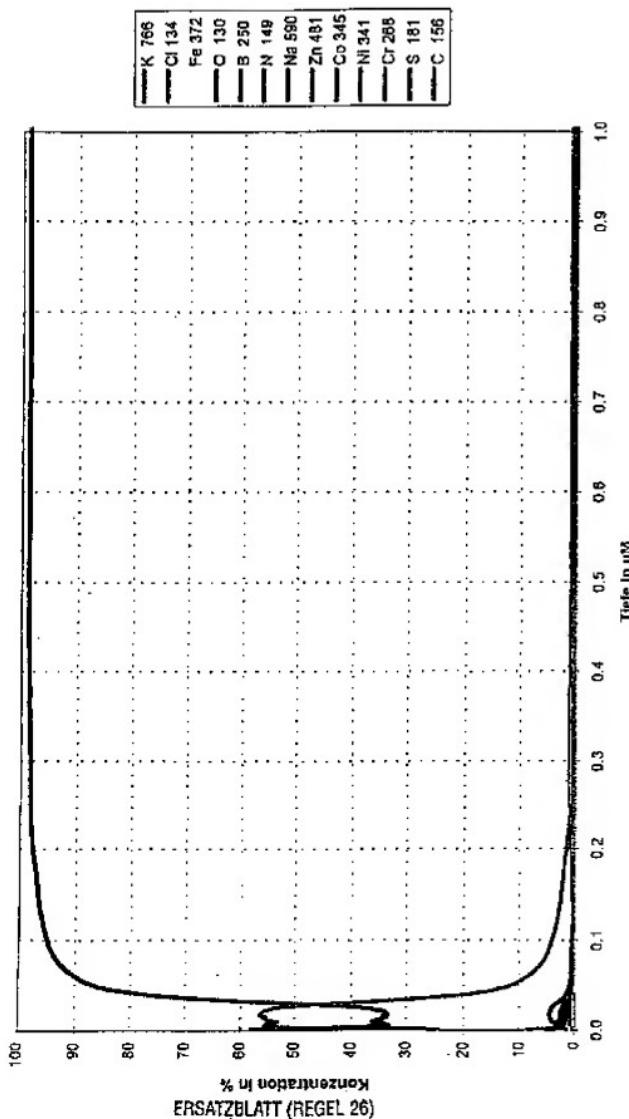
Probe 6, Messposition C



Diagramm!

FIGUR 25

Probe 6, Messposition D



FIGUR 26
Diagramm 2
Probe 6, Massposition D

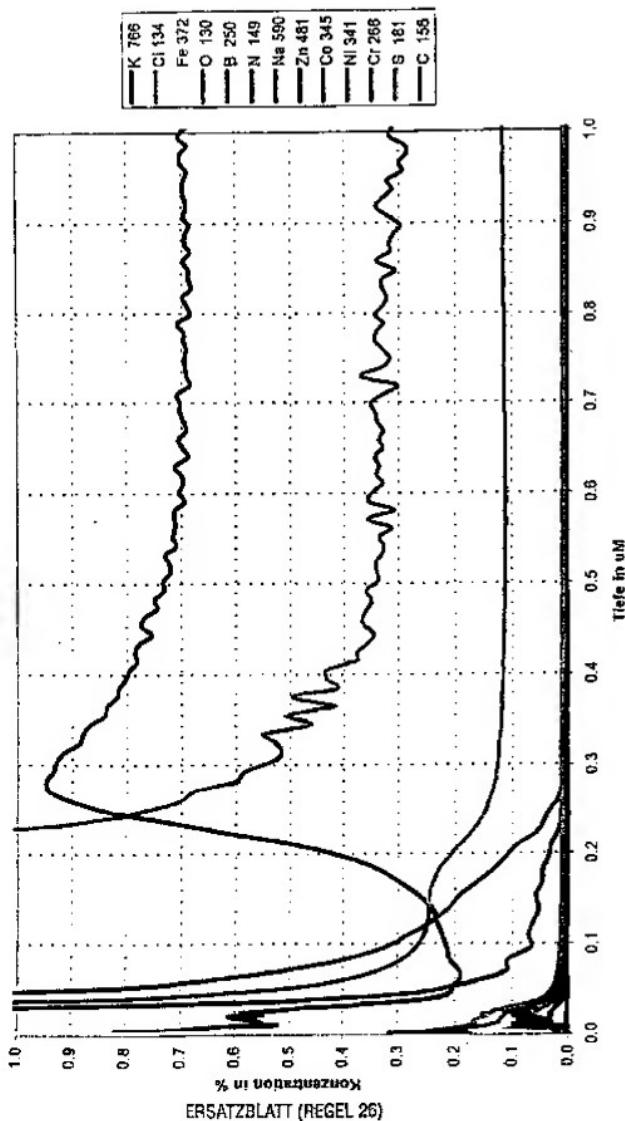
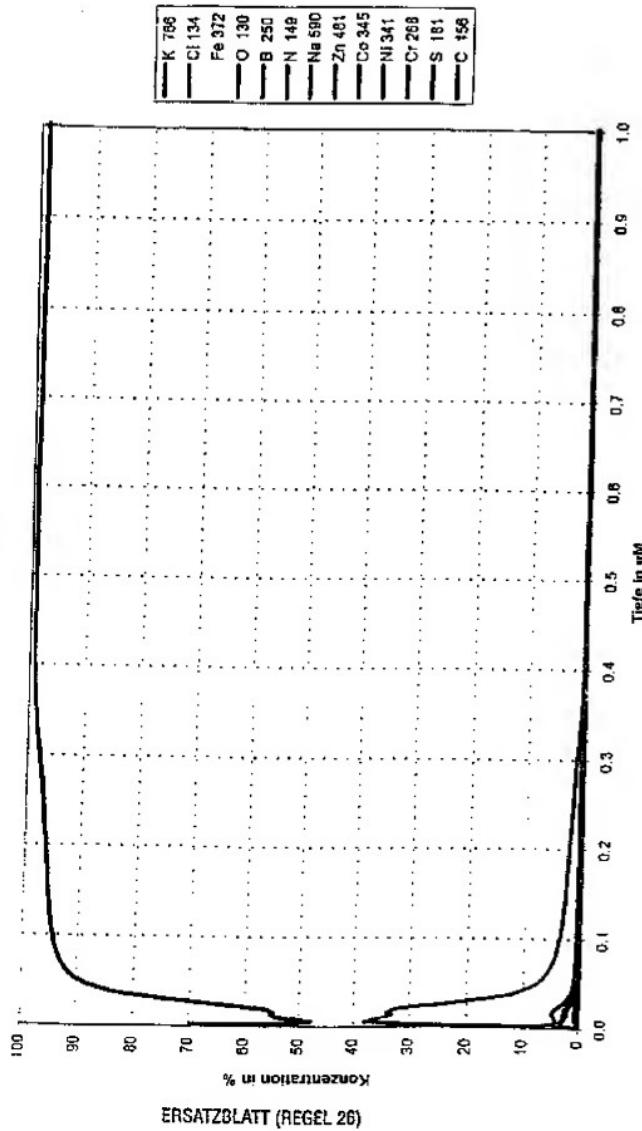


Diagramm 1

FIGUR 27

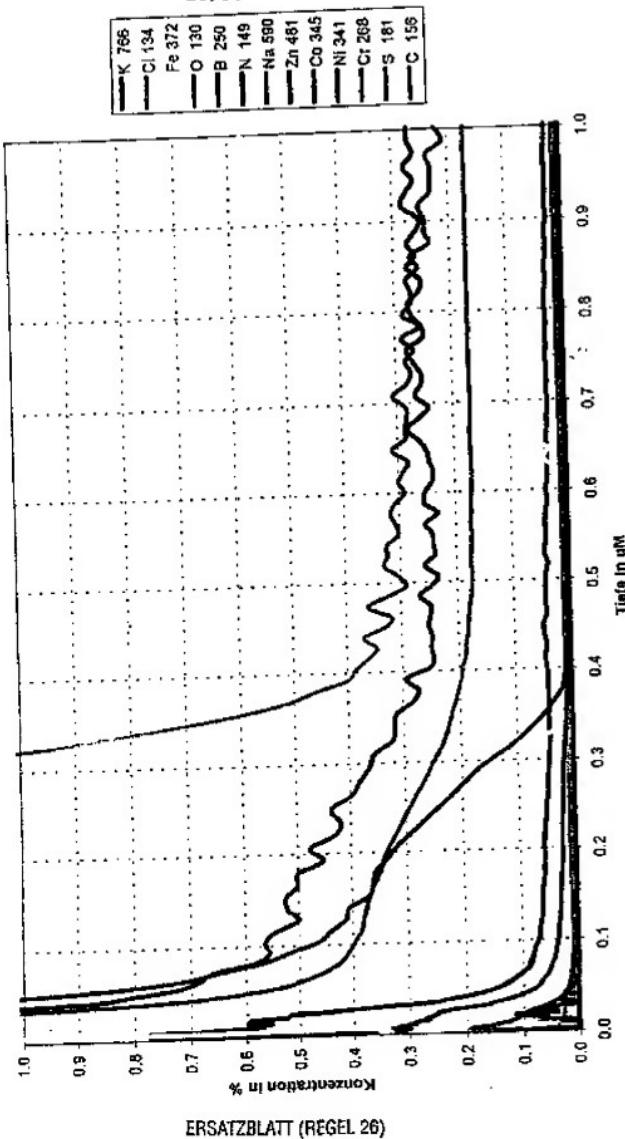
Probe 7, Messposition A



FIGUR 28
ERSATZBLATT (REGEL 26)

Diagramm2

Probe 7, Messposition A



29/38

Diagramm 1

FIGUR 29

Probe 7, Messposition B

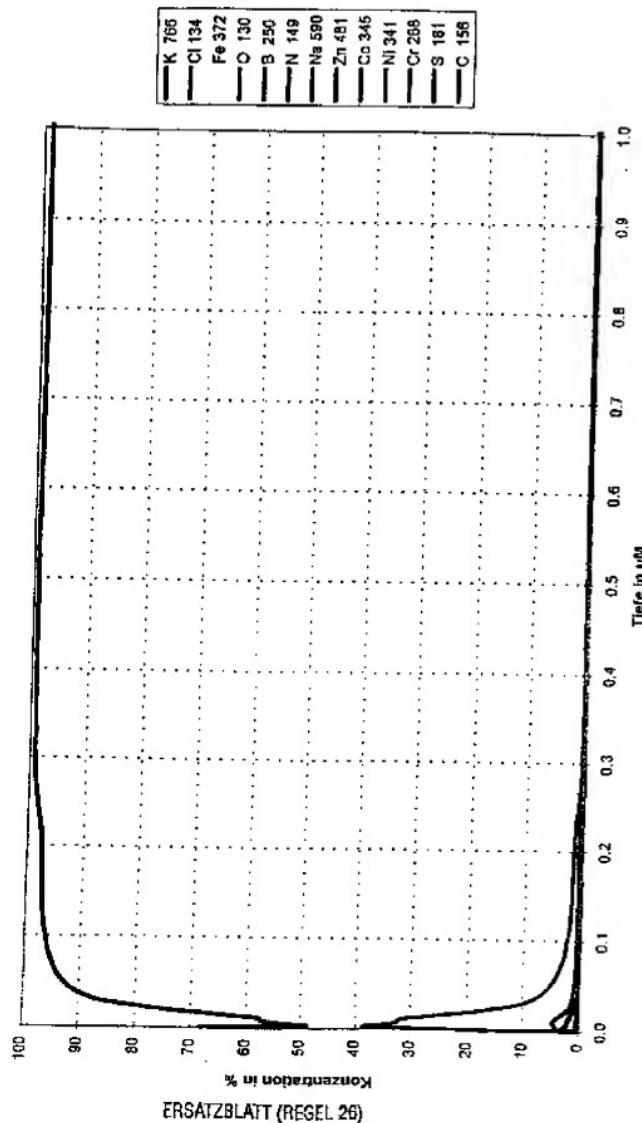
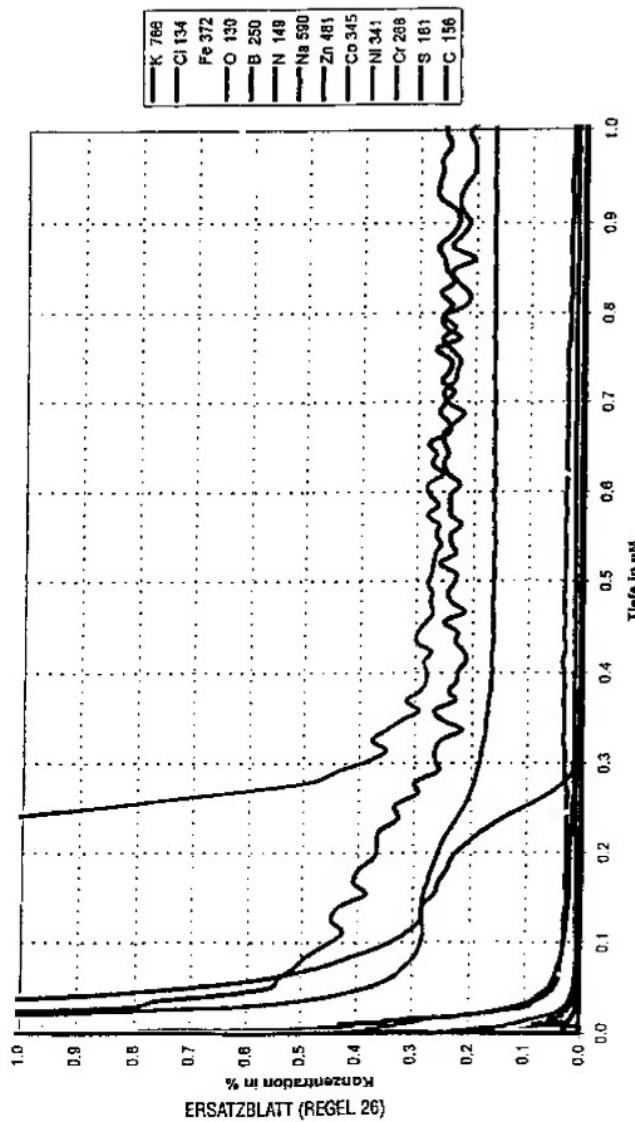


Diagramm 2

FIGUR 30

Probe 7, Messposition B



31 / 38

Diagramm 1

FIGUR 31

Probe 8, Messposition A

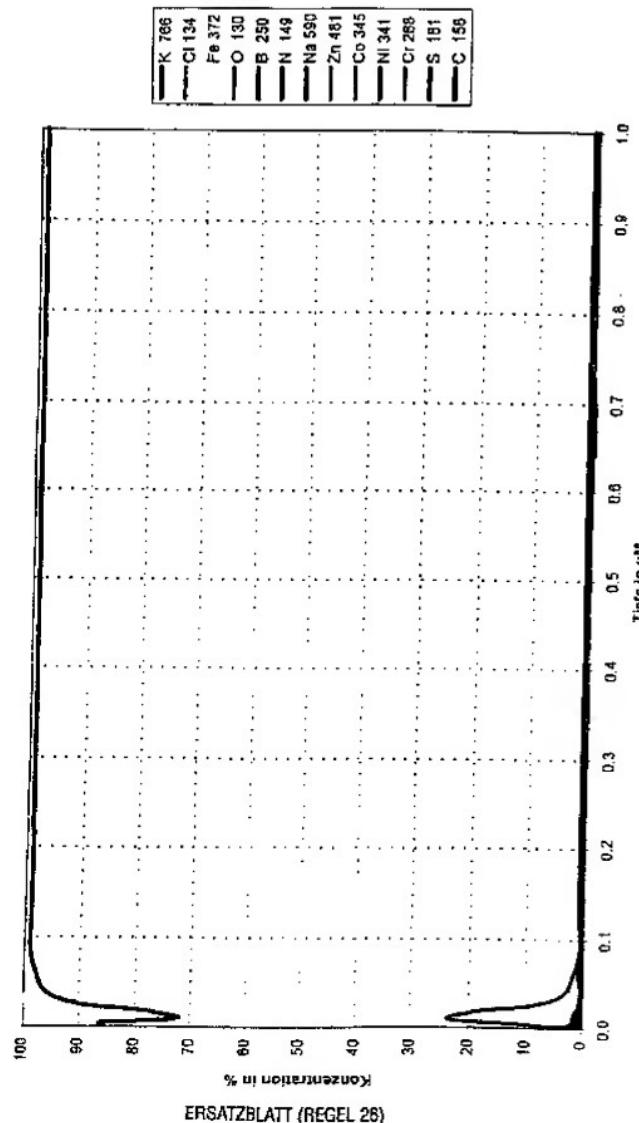
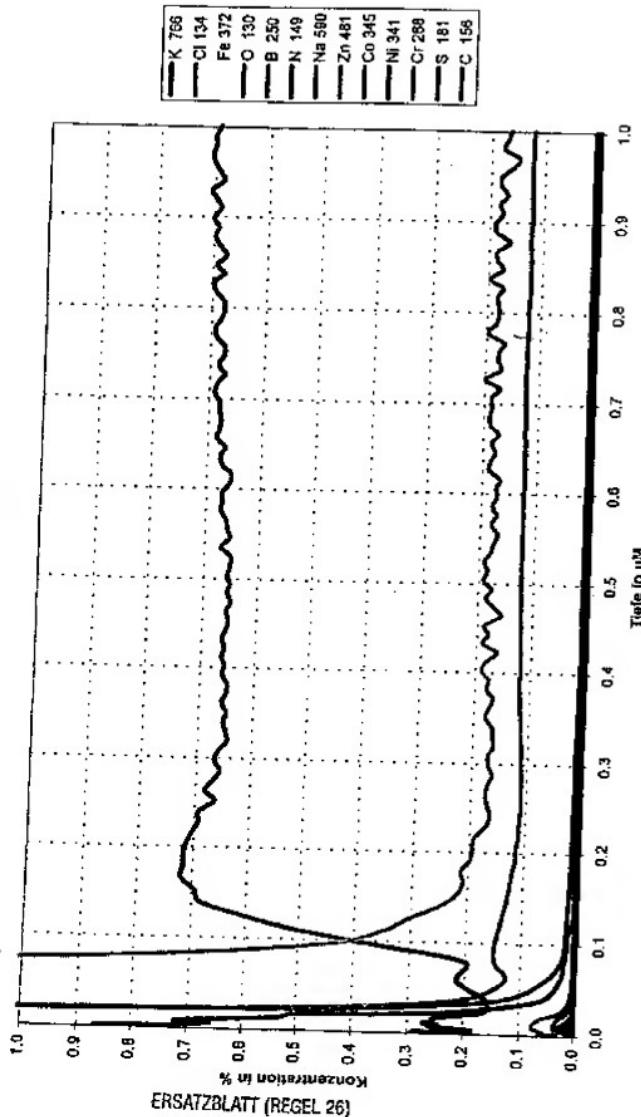


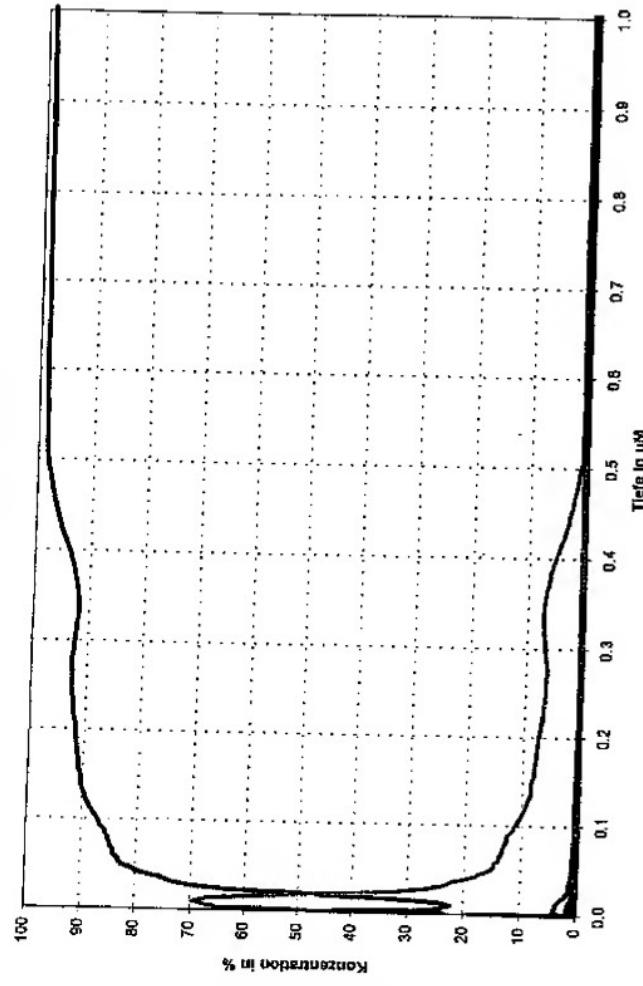
Diagramm2

FIGUR 32

Probe 8, Messposition A



K 798
Cl 154
Fe 372
O 150
B 250
N 149
Na 590
Zn 461
Co 345
NI 341
Cr 268
S 111
C 156



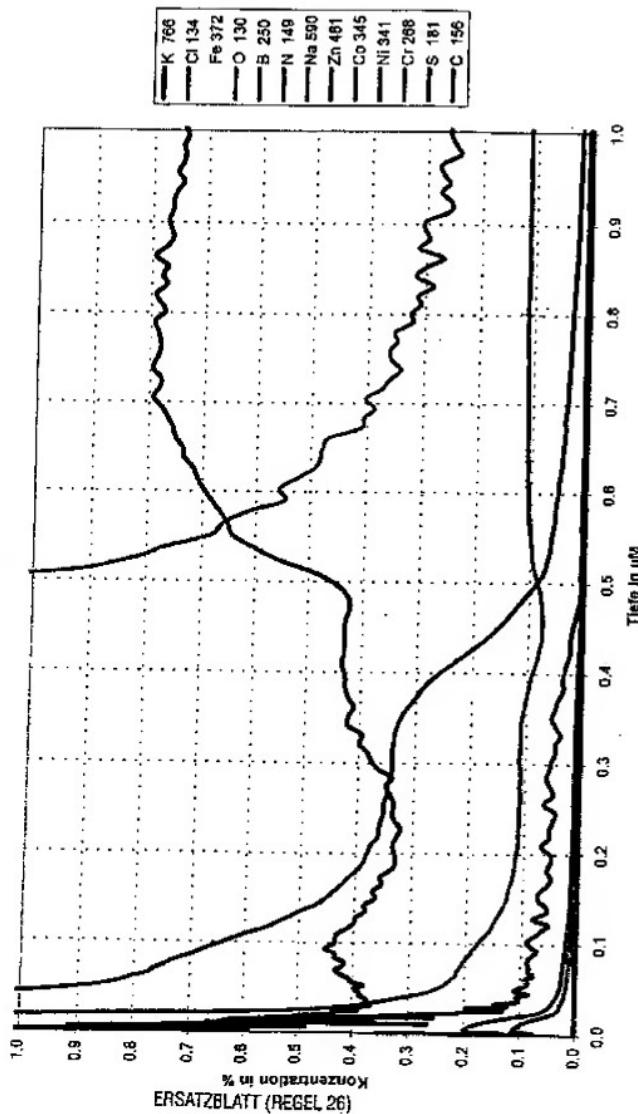
FIGUR 33

34 / 38

Diagramm 2

FIGUR 34

Probe 9, Messposition A

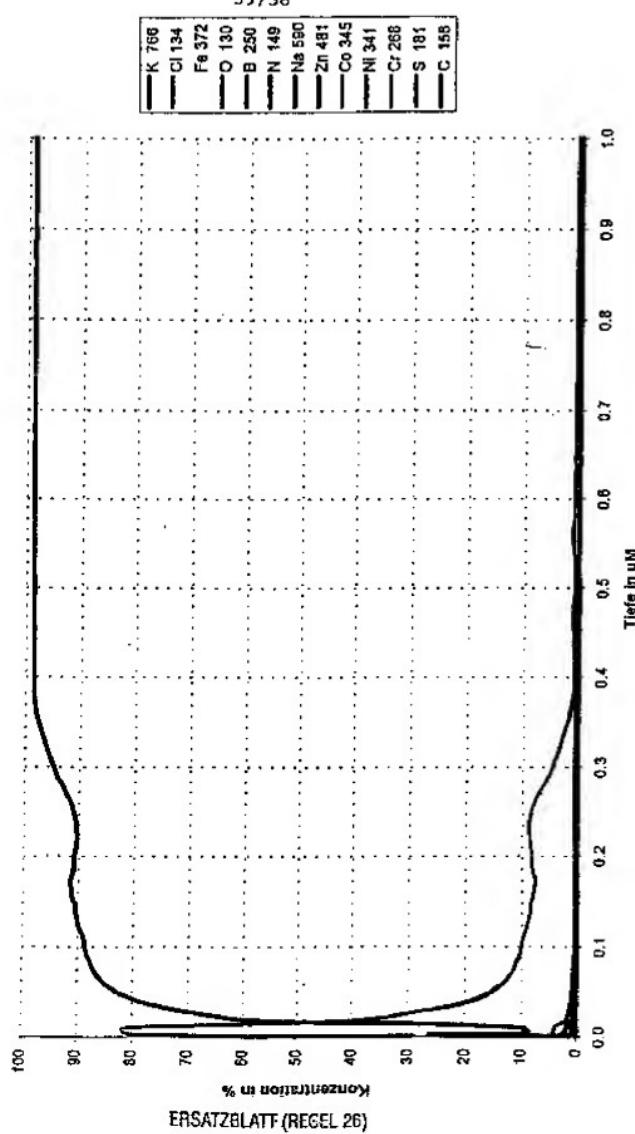


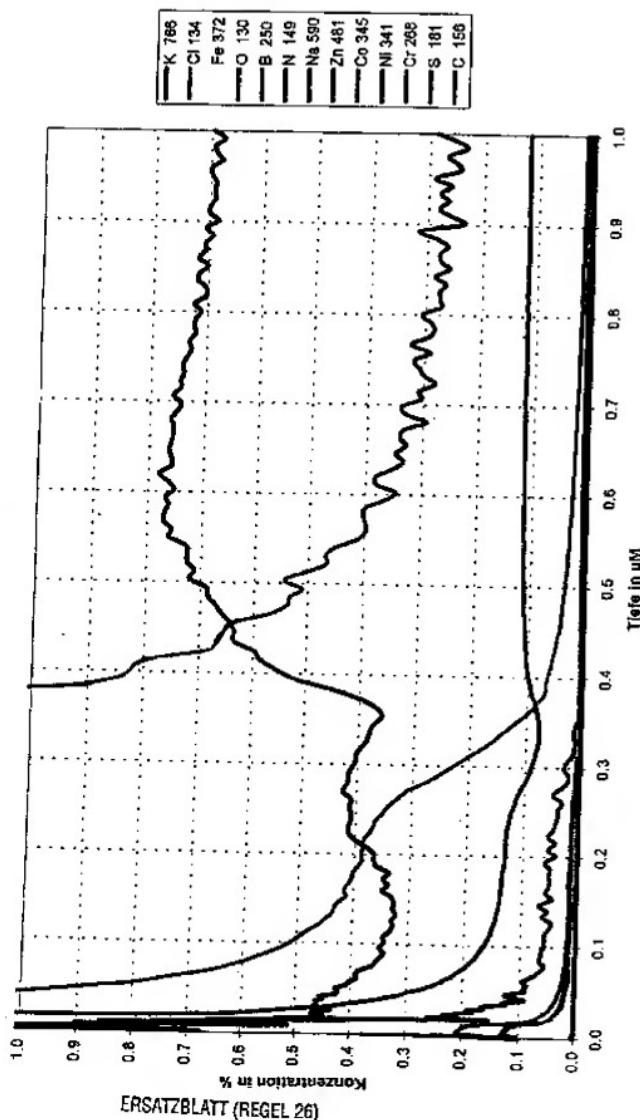
35 / 38

Diagramm 1

FIGUR 35

Probe 9, Messposition B

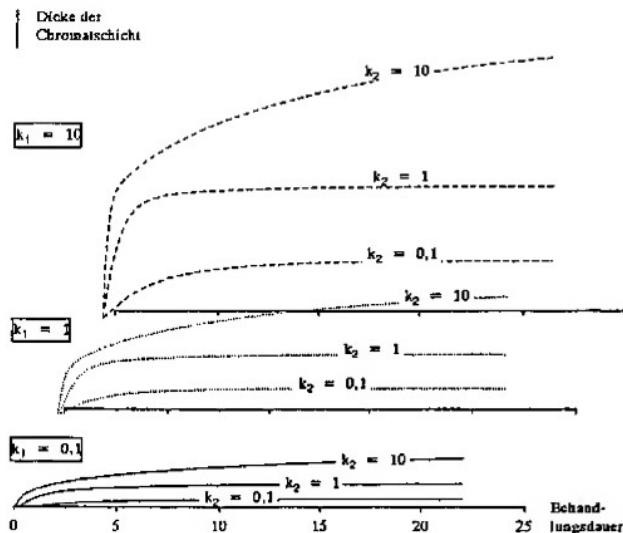




Methode	Epispektrof. λnm	REM nm	Glimmenhöldungsspektrometerf. nm (Cr > 1 %)	darin Cr (%)	Chrom-Index	nm (Cr > Zn) nm (Cr > 30 %)	Probe-Nr.
1. Stand der Technik							
Geißchromatierung Cr(II) + Cr(VI)	-	300	440	11	48	17	25
Blauchromatierung Cr(II)	98	60	60	0	5	0	0
2. Erfindung (Chromitierung)							
60 °C Cr(II)	432	300	344	7	23	2	15
100 °C Cr(II)	595	-	358	10	39	22	29
80 °C auf ZnFe Cr(II)	-	-	262	6	16	0	16
100 °C, doppelte Konzentration Cr(II)	953	-	-	-	-	-	7

Figur 38

38/38



BERICHTIGTES BLATT (REGEL 91)
ISA/EP

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intell. Pat. Applications No
PCT/DE 97/00808A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C23C22/53

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Character of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 9402 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E31, AN 94-014365 XP002038536 & SU 1 781 316 A (MAGN MINING METAL INST) , 15 December 1992 see abstract	7,8,14, 15, 18-21, 24-28
X	GB 2 097 024 A (HOOKER CHEMICALS PLASTICS CORP) 27 October 1982 see page 19; claim 102	7-15,18
X	EP 0 337 411 A (UNILEVER NV ;UNILEVER PLC (GB)) 18 October 1989 see page 3, line 33-36	14-17
	---	-/-

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family numbers are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *'E' earlier document published on or after the international filing date
- *'L' document which may cause doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *'O' document referring to an oral disclosure, test, exhibition or other means
- *'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

*'T' later document published after the international filing date but prior to the priority date and not in conflict with the application but which understand the principle or theory underlying the invention

*'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

*'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken together with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

*'A' document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
25 August 1997	05.09.97
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. Box 3018 Patenttaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 346-2040, Tx. 31 651 epn nl. Fax. (+31-70) 346-3016	Authorized officer Torfs, F

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

SEARCHED _____
 DATE OF APPLICATION NO.
PCT/DE 97/00800

C(continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Reference to claim No.
X	DE 41 35 524 A (GC GALVANO CONSULT GMBH) 29 April 1993 see page 3, line 20-50 ----	7-15,18
X	DE 21 66 737 A (DU PONT) 5 June 1975 see page 16, paragraph 1 ----	1
A	US 3 843 430 A (KINDER D) 22 October 1974 see claim 1 ----	12
A	EP 0 034 040 A (BNF METALS TECH CENTRE) 19 August 1981 cited in the application -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.
PCT/DE 97/00600

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 2097024 A	27-10-82	US 4359345 A US 4359346 A US 4359347 A US 4349392 A US 4367099 A US 4384902 A US 4359348 A AU 541733 B AU B263482 A BE 892885 A BR 8202218 A CA 1228000 A DE 3213384 A FR 2584156 A HK 65586 A JP 1646513 C JP 3019714 B JP 57181379 A NL 8201599 A,C SE 457642 B SE 8202372 A	16-11-82 16-11-82 16-11-82 14-09-82 04-01-83 24-05-83 16-11-82 17-01-85 21-10-82 18-10-82 29-03-83 13-10-87 09-12-82 22-10-82 21-11-86 13-03-92 14-02-91 08-11-82 16-11-82 16-01-89 17-10-82
EP 0337411 A	18-10-89	DE 3812876 A DE 8916143 U DE 58986227 D	26-10-89 11-05-94 05-01-94
DE 4135524 A	29-04-93	NONE	
DE 2166737 A	05-06-75	AT 314049 A,B BE 765137 A CA 991650 A CH 566955 A DE 2116299 A DE 2166244 A FR 2089851 A GB 1342910 A JP 51052384 A NL 7104452 A AT 326099 B	15-02-74 01-10-71 22-06-76 30-09-75 14-10-71 20-06-73 07-01-72 10-01-74 08-05-76 05-10-71 25-11-75

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information van de landelijke partijgenootschappen

1001 Tel Application No

PCT/DE 97/000000

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3843430 A	22-10-74	NONE	
EP 0034040 A	19-08-81	AU 6787781 A WO 8102311 A JP 57500248 T	31-08-81 20-08-81 12-02-82

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. Patent-Akkordzettel
PCT/DE 97/00800

A. KLASSEIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C23C22/53

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK.

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Rechercheur-Mindestprästoff (Klassifikationssystem und Klassifikationszeichen):
IPK 6 C23C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprästoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen:

Während der internatinalen Recherche konultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe):

C. ALS WESENTLICH ANGEBEHNE UNTERLAGEN

Kategorie*	Beschreibung der Veröffentlichung, soweit erörtert unter Angabe der in Betracht kommenden Zeile	Behr. Anspruch Nr.
X	DATABASE WP1 Section Ch, Week 9402 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E31, AN 94-014365 XP002038536 & SU 1 781 316 A (MAGN MINING METAL INST) , 15. Dezember 1992 siehe Zusammenfassung	7, 8, 14, 15, 18-21, 24-28
X	GB 2 097 024 A (HOOKER CHEMICALS PLASTICS CORP) 27. Oktober 1982 siehe Seite 19; Anspruch 102	7-15, 18
X	EP 0 337 411 A (UNILEVER NV ;UNILEVER PLC (GB)) 18. Oktober 1989 siehe Seite 3, Zeile 33-36	14-17
-/-		

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:
 - "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonderlich betrachtet werden soll;
 - "B" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist;
 - "C" Veröffentlichung, die geeignet ist, eine Prioritätsanspruch zweckhaften erreichbar zu lassen, oder durch die Veröffentlichungslösung einer anderen Recherchebericht genannte Veröffentlichung belegt werden soll oder die auf einem anderen beweisbaren Grunde angegeben ist (wie z.B. Patent);
 - "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Beziehung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht;
 - "P" Veröffentlichung, die sich auf eine nationale Anmeldung bezieht, aber nach dem betreffenden Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist;

"T" Später Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht identisch, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Tätigkeit dienen soll;

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfundenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden;

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann auch auf erfundenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn sie eine Verbindung mit einer anderen oder anderen Veröffentlichungen derselben Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist;

"A" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist;

1

Datum des Abschlusses der internatinalen Recherche

Anmeldedatum des internatinalen Rechercheberichts

25. August 1997

05.09.97

Name und Postanschrift der internatinalen Recherchebehörde
Europäischer Patentamt, P.R. SRIZ Patenlijzaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Telex 51 651 epo nl.
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Torfs, F

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Patent	deutsches Patentanzeichen
PCT/DE 97/00800	

C(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGEBEHRENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bescheinigung der Veröffentlichung, sofern erforderlich unter Angabe der im Antracht zumendenden Zeile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 41 35 524 A (GC GALVANO CONSULT GMBH) 29.April 1993 siehe Seite 3, Zeile 20-50 ----	7-15,18
X	DE 21 66 737 A (DU PONT) 5.Juni 1975 siehe Seite 16, Absatz 1 ----	1
A	US 3 843 430 A (KINDER D) 22.Oktober 1974 siehe Anspruch 1 ----	12
A	EP 0 034 040 A (BNF METALS TECH CENTRE) 19.August 1981 in der Anmeldung erwähnt -----	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern	als Aktenzeichen
PCT/DE 97/00800	

Im Recherchebericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglieder(der) Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
GB 2097024 A	27-10-82	US 4359345 A US 4359346 A US 4359347 A US 4349392 A US 4367899 A US 4384902 A US 4359348 A AU 541733 B AU 8263482 A BE 892885 A BR 8202218 A CA 1228000 A DE 3213384 A FR 2504156 A HK 85586 A JP 1646513 C JP 3010714 B JP 57181379 A NL 8281599 A,C SE 457642 B SE 8282372 A		16-11-82 16-11-82 16-11-82 14-09-82 04-01-83 24-05-83 16-11-82 17-01-85 21-10-82 18-10-82 29-03-83 13-10-87 09-12-82 22-10-82 21-11-86 13-03-92 14-02-91 08-11-82 16-11-82 16-01-89 17-10-82
EP 0337411 A	18-10-89	DE 3812076 A DE 8916143 D DE 58906227 D	26-10-89 11-05-94 05-01-94	
DE 4135524 A	29-04-93	KEINE		
DE 2166737 A	05-06-75	AT 314049 A,B BE 765137 A CA 991650 A CH 566955 A DE 2116299 A DE 2166244 A FR 2089051 A GB 1342910 A JP 51052384 A NL 7104452 A AT 326099 B	15-02-74 01-10-71 22-06-76 30-09-75 14-10-71 20-06-73 07-01-72 10-01-74 08-05-76 05-10-71 25-11-75	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur zentralen Patentfamilie gehören

Intern. oder Aktenzeichen
PCT/DE 97/00800

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglieder) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3843430 A	22-10-74	KEINE	
EP 0034040 A	19-08-81	AU 6707781 A WO 8102311 A JP 57500248 T	31-08-81 20-08-81 12-02-82